

N^o D'ORDRE
37

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

Albert MARTIN-ROSSET

Pharmacien-Major de l'Armée

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude de la réaction du sol et
de son influence sur la végétation.

(Acidité ionique " pH " et calcimétrie).

2^e THÈSE. - Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Février 1927 devant la Commission d'examen

MM. DEPÉRET
BEAUVÉRIE
DOUIN

Président.

} *Examineurs.*

LYON

Imprimerie BOSC Frères & RIOU

42, Quai Gailleton, 42

1927



CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA RÉACTION DU SOL ET DE SON INFLUENCE
SUR LA VÉGÉTATION

Acidité ionique (pH) et calcimétrie



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N^o D'ORDRE
37

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

Albert MARTIN-ROSSET

Pharmacien-Major de l'Armée

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude de la réaction du sol et
de son influence sur la végétation.

(*Acidité ionique " pH " et calcimétrie*).

2^e THÈSE. - Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues en Février 1927 devant la Commission d'examen

MM. DEPÉRET
BEAUVÉRIE
DOUIN

Président.
Examineurs.

LYON
Imprimerie BOSC Frères & RIOU
42, Quai Gailleton, 42

1927

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., * I., ✕, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÖHLER, * O., * I., ✕, Correspondant de l'Institut.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * O., * I. — R. DUBOIS, *, * I., ✕.

GÉRARD, * O., * I. ✕ C. — RIGOLLOT, *, * I. — VAUTIER, * I.

Professeurs titulaires

MM. DEPÉRET, * O., * I., ✕, Membre de l'Institut, *Géologie*.

KÖHLER, * O., * I., ✕, Correspondant de l'Institut, *Zoologie*.

OFFRET, *, * I., ✕, *Minéralogie théorique et appliquée*.

LE VAVASSEUR, *, * I., *Calcul différentiel et intégral*.

DULAC, *, * I., *Mathématiques pures*.

MASCART, *, * I., ✕, *Astronomie physique*.

GRIGNARD, * O., * I., ✕, P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale*.

SIRE, * A., *Mécanique rationnelle et appliquée*.

X. *Physiologie générale et comparée*.

MEUNIER, *, * I., *Chimie industrielle*.

COUTURIER, * I., ✕, *Chimie agricole*.

BEAUVERIE, *, * I., ✕ C, *Botanique*.

THOVERT, *, * I., ✕, *Physique*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. VANÉY, *, * I., *Zoologie*.

LOCQUIN, *, * I., *Chimie générale*.

JOB, * I., *Chimie physique*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. H. DOUIN, *Botanique*.

DÉJARDIN, *Physique*.

LEMARCHANDS, *Chimie industrielle*.

RICHE, * I., *Géologie*.

BONNET, * I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.

ROMAN (F), * I., *Géologie agricole*.

MAYET, *, * I., *Anthropologie*.

PELOSSE, * A., *Sériciculture*.

CLÉMENT, * I., ✕, *Physiologie*.

DONCIEUX, * I., P. C. N. supérieur.

SEYEWETZ, *, * I., *Matières colorantes artificielles*



Secrétaire

Mme NÉTIEN * A.,

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
M. LE PROFESSEUR BEAUVÉRIE,
Professeur de Botanique générale
Chevalier de la Légion d'honneur

Hommage reconnaissant.

A M. LE PROFESSEUR DEPERET,
Doyen de la Faculté des Sciences
Professeur de Géologie
Membre de l'Institut
Officier de la Légion d'honneur

Hommage respectueux.

A M. DOUIN,
Maître de Conférences
Chargé du Cours de Botanique agricole

A MON MAITRE MILITAIRE
M. LE PROFESSEUR PIERRE BRETEAU,
du Val-de-Grâce

Témoignage de respectueux attachement.

MEIS ET AMICIS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE LA RÉACTION DU SOL ET DE SON INFLUENCE
SUR LA VÉGÉTATION

Acidité ionique (pH) et calclmètrie

INTRODUCTION

L'étude de la réaction du sol, envisagée dans ses rapports avec la croissance des plantes et, d'une manière générale, avec la fertilité et la stérilité, a été poussée très avant et d'une façon systématique, dans les pays anglo-saxons.

Longtemps dédaigné chez nous, cet important facteur est pris en sérieuse considération depuis quelques années en France, par les biologistes et les agronomes.

Le travail que nous présentons a pour but de donner un aperçu d'ensemble de la question et de contribuer à démontrer, par des recherches personnelles, l'influence de la réaction en biologie végétale.

Dans la première partie, nous décrirons :

1° Les méthodes chimiques qualitatives et quantitatives de mesure de l'acidité du sol.

2° Les méthodes électro-métrique et colorimétriques, en insistant particulièrement sur ces dernières, qui sont d'un emploi relativement facile et dont la précision et la sensibilité ont permis d'acquérir des

notions nouvelles nombreuses et parfois d'une importance capitale.

3° Les recherches qui ont été faites sur les causes de l'acidification des terres qui semble influencer si fortement sur la croissance des plantes et sur la répartition de la flore.

Dans la deuxième partie, nous exposerons nos recherches personnelles sur l'influence de la réaction ionique :

1° Sur la germination du blé et du pois ;

2° Sur l'assimilation de l'azote ammoniacal par les moisissures ;

3° Sur la végétation du blé et du pois ;

4° Dans un chapitre, nous exposons les résultats de nos nombreux dosages concernant la détermination du pH et de la teneur en carbonate de chaux des formations cristallines et principalement des formations quaternaires de la région lyonnaise.

Enfin, nous donnerons un résumé général de ce travail avec nos conclusions.

Avant d'aborder cet exposé, il nous reste un bien agréable devoir à remplir, c'est celui d'exprimer notre reconnaissance à ceux qui nous ont facilité notre tâche et, plus spécialement, à M. le Professeur Beauverie.

Nous avons trouvé, auprès de ce Maître, la bienveillance exquise qui soutient l'effort et la science qui le guide. Aussi, nous lui exprimons, ici, notre profonde gratitude et l'assurons de notre entier dévouement.

Qu'on nous permette aussi d'adresser à M. le Professeur Leulier, un ami de longue date, nos remerciements pour avoir facilité, autant qu'il l'a pu, la réalisation de ce travail.

Nous sommes heureux de lui renouveler, en cette circonstance, notre sincère et cordiale affection.

PREMIERE PARTIE

Those who faithfully control the pH of their solutions are often rewarded by the most surprising results.

W. M. CLARK.

La réaction du sol préoccupe depuis fort longtemps les agronomes qui sont unanimes à rendre une trop forte acidité des terres responsable de la stérilité.

Déjà, dans l'antiquité, les naturalistes romains Pline, Columelle, Caton, Varon, avaient, pour ainsi dire, soupçonné l'importance de la réaction du sol en agriculture, en accordant une mention particulière au rôle bienfaisant de la chaux pour l'amélioration des terres.

C'est pourquoi l'expérience avait tout naturellement imposé le chaulage bien avant que l'on connaisse les résultats expérimentaux qui le justifient actuellement.

L'application judicieuse de calcaire, dans des conditions bien déterminées, produit les plus heureux effets.

Par contre, tout chaulage inconsidéré n'apporte le plus souvent qu'une fertilité passagère en ruinant, pour de longues années, l'équilibre biologique du sol, créant ainsi un milieu impropre à la nutrition végétale.

On sait, en effet, combien les microorganismes sont sensibles à l'influence du milieu dans lequel ils évoluent.

Une acidité ou une alcalinité légère sont parfois capables de favoriser ou d'entraver le développement de tel ou tel d'entre eux. Or, par l'épandage d'engrais chimiques, si utiles pour accroître le développement des végétaux supérieurs, on risque parfois de modifier la réaction du sol, dans un sens défavorable, et de compromettre l'existence de ces infiniment petits.

Il importe de protéger, à tout prix, leur évolution, car, dans des conditions favorables, ils jouent un rôle capital dans la production des solutions nutritives auxquelles les plantes empruntent les éléments propres à leur existence.

On comprend l'importance attachée par les agronomes à la réaction de la terre arable, véritable milieu de culture. Les nombreuses méthodes de détermination d'acidité que nous allons décrire en sont la meilleure des preuves.

CHAPITRE PREMIER

Détermination de l'acidité du sol par voie chimique

a) Méthodes approximatives

PROCÉDÉ AU TOURNESOL. — Les méthodes qualitatives sont généralement infidèles. La plus simple consiste à interposer un papier de tournesol sensibilisé dans un échantillon de terre légèrement humide. Au bout de 5 à 10 minutes, on retire le papier dont on examine minutieusement le changement de teinte.

Christensen et Harold critiquent l'emploi du papier de tournesol auquel ils reprochent sa faible action tampon et son peu de sensibilité pour de petits changements.

Peu satisfaits du manque de précision obtenu avec le tournesol, Christensen et Larson ajoutent de la teinture de tournesol à une suspension de terre et, suivant la teinte observée dans le liquide décanté, ils opèrent une classification naturellement tout empirique.

Carlton fait observer que le papier bleu de tournesol, en contact avec un terrain acide, change lentement de couleur avec une vitesse et une intensité qui dépendent autant de l'acidité totale du terrain que de la valeur du pH.

Cet auteur a fait des expériences pour déterminer celui de ces facteurs qui a exercé une influence plus grande sur le changement de couleur et il a constaté que les résultats de l'essai du papier de tournesol dépendent de la concentration des ions H du terrain. Il distingue 3 teintes dans la coloration prise par le papier : rosée, légèrement rosée et à peine rosée.

Celles-ci correspondent respectivement aux valeurs de pH suivants: 4,8 à 5,2 ; 5,2 à 5,8; 5,8 à 6,7.

Le changement subi par le papier de tournesol rouge, en contact avec le terrain, n'indique pas que celui-ci soit basique, à moins que la teinte bleue du papier ne soit exactement rétablie.

Le procédé au tournesol n'est pas à retenir. Nous savons, par expérience, combien le papier rouge de tournesol, en particulier, manque de sensibilité. C'est pure fantaisie que d'attribuer, comme le fait Carlton, un pH aux différentes teintes que présentent ce papier réactif.

PROCÉDÉ DE TACKE. — Ce procédé est l'un des plus anciens. On fait agir le sol sur le carbonate de chaux. L'acidité réagissant met en liberté de l'acide carbonique qui se dégage et que l'on absorbe dans une solution alcaline titrée.

Le flacon dans lequel on fait l'opération est balayé

par un courant d'hydrogène pendant 1 h. 1/2. Cette méthode est lente; elle est sujette à plusieurs causes d'erreurs. On peut attribuer, en effet, à l'acidité du sol, l'acide carbonique de l'atmosphère de la terre et celui provenant de la combustion de la matière organique.

PROCÉDÉ DE BAUMANN ET GULLY. — Baumann et Gully utilisent un réactif composé d'iodate et d'iodure de potassium. L'acidité du sol met en liberté de l'acide iodique, lequel libère de l'iode de l'iodure que l'on caractérise par la couleur bleue qu'il forme avec de l'empois d'amidon.

Lemmerman et Frésenius font des réserves sur la valeur de ce procédé; il comporte, d'après ces auteurs, plusieurs causes d'incertitude. D'abord, l'iode serait partiellement absorbé par les composés organiques et même minéraux du sol. Ensuite, la quantité d'iode mise en liberté varierait avec la durée de l'agitation.

Remarquons, cependant, que la réaction utilisée dans ce procédé est bien définie :



Cette réaction est déclanchée par les acides les plus faibles. C'est là un sérieux avantage dans l'étude si délicate et si complexe de la réaction du sol.

Il nous paraît relativement facile de tenir compte des causes d'erreurs. Ainsi, on peut parfaitement déterminer la quantité d'iode absorbée par l'échantillon de sol à étudier. Il suffira de faire une série d'expériences avec une solution titrée d'iode. Connais-

sant l'iode mis en œuvre, l'iode résiduel, on en déduira, par différence, la quantité absorbée.

PROCÉDÉ DE TRUOG. — Truog soumet à l'ébullition l'échantillon de sol avec une solution de sulfure de zinc. L'acidité du sol décompose le réactif en produisant un dégagement d'hydrogène sulfuré qu'il est facile de mettre en évidence avec du papier à l'acétate de plomb. C'est sur ce principe que Truog a basé son procédé de détermination de l'acidité du sol :

10 grammes de terre sont placés dans un flacon d'Erlenmeyer de 300 cc. avec 1 gramme de chlorure de calcium, 0 gr. 10 de sulfure de zinc et 100 cc. d'eau.

On agite vigoureusement le mélange et l'on chauffe. Après une minute d'ébullition, on place sur le goulot une bande de papier à l'acétate de plomb humectée d'eau distillée. On prolonge l'ébullition 2 minutes et on enlève la bande de papier. Si le sol est acide, le papier prendra une teinte gris brun, dont l'intensité variera avec le degré d'acidité du sol, de blanc à noir.

Le pourcentage d'acidité pourra être évalué à l'aide d'une échelle de couleur type.

Cette réaction est plus délicate que celle au papier de tournesol. Elle marche très bien et elle est d'une exécution facile. Les sols alcalins ne donnent en aucun cas une réaction positive, pas même lorsqu'ils ont, au préalable, subi une fermentation anaérobie. Le procédé pourrait être rendu quantitatif en titrant avec l'iode l'hydrogène sulfuré qui a pris naissance.

Nous pensons qu'il y aurait grande utilité à préciser les dimensions du papier réactif utilisé. L'intensité de la teinte sera, en effet, en raison inverse de la surface du papier à l'acétate de plomb.

De plus, cette réaction devrait se faire en flacon bouché afin d'éviter toute déperdition d'hydrogène sulfuré.

PROCÉDÉ DE DAIKUHARA. — La propriété qu'ont les combinaisons de fer et d'alumine de provoquer de l'acidité dans des solutions salines neutres, a permis à Daikuhara d'imaginer un procédé de détermination de l'acidité des sols, à l'aide d'une solution de chlorure de potassium.

Ce procédé consiste à traiter 100 grammes de terre, séchée à l'air, dans un matras d'un demi-litre, avec 250 cc. de solution normale de chlorure de potassium, en l'y laissant 5 jours. On secoue de temps en temps. On prélève 5 cc. de la solution surnageante que l'on porte à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique. L'acidité est titrée à l'aide d'une solution N/10 de soude, en présence de phtaléine du phénol. On répètera ce traitement une deuxième fois et, si cela est nécessaire, une troisième fois, jusqu'à ce que l'échantillon ne cède plus d'acidité.

L'existence éventuelle d'une relation entre l'acidité totale et le résultat du premier dosage permettrait de simplifier les opérations en les limitant au premier traitement.

Daikuhara classe les terres de la façon suivante :

Réaction du sol	Acidité minérale du sol % en C/c de soude N/10
Extrêmement acide	20
Fortement acide	de 20 à 5
Acide	de 5 à 1
Faiblement acide	1

Ces traitements successifs d'un même échantillon de terre, par une solution saline de chlorure de potassium, nous paraissent apporter un déséquilibre dans les constituants du sol.

Il n'est pas douteux que les renseignements obtenus ne soient la somme de l'acidité préexistante et de l'acidité provoquée par échange de base.

PROCÉDÉ A L'EAU DE BARYTE TITRÉE. — Moulton et Trowbridge ont examiné la valeur de la méthode proposée par Bizèle et Lyon, pour la détermination du besoin en chaux du sol. Un échantillon de terre exactement pesé est traité par un excès d'eau de baryte titrée. Une partie de la baryte est neutralisée par l'acidité du sol, et l'on mesure l'excès, par distillation subséquente de l'ammoniaque libérée du chlorure d'ammonium ajouté.

La méthode n'est pas exacte parce que la quantité de baryte absorbée par la terre augmente avec la quantité employée. Graduellement libérée, sous l'influence de la distillation, elle agit sur le sel ammoniacal en faussant les résultats.

PROCÉDÉ PAR INVERSION DU SACCHAROSE. — Sharp et Hoagland ont fondé un procédé de mesure de l'acidité des sols en utilisant la propriété qu'ils ont d'invertir le sucre de canne.

Les sols légèrement acides produisent seulement une faible interversion. Il est intéressant de noter que l'action des extraits de sols est moindre que celle obtenue avec la suspension du sol lui-même. L'explication qui se présente naturellement à l'esprit est que le

sol possède des composés à réaction acide très peu solubles et l'on est conduit à attribuer cette action à la présence des silicates.

PROCÉDÉ A L'ACÉTATE D'ÉTHYLE. — Parker et Bryan décrivent l'effet des silicates sur l'hydrolyse de l'acétate d'éthyle en suspension dans le sol, comme moyen de reconnaître qualitativement l'acidité de ce dernier.

PROCÉDÉ DE RABATÉ. — Le réactif de Rabaté est une solution saturée d'extrait de bois de campêche dans l'alcool à 95°.

La réaction se pratique de la façon suivante : à 20 cmc. d'eau distillée, on ajoute 20 gouttes de réactif et 5 grammes de terre séchée et tamisée.

Après une forte agitation et un repos d'une heure environ, on observe, par transparence, la teinte prise par l'eau surnageante. Avec un sol calcaire, l'eau prend immédiatement une teinte violette très prononcée. Avec les terres faiblement calcaires, l'eau prend une coloration mauve. L'eau devient jaune pâle, se décolore partiellement et prend une teinte plombée caractéristique avec les sols acides.

PROCÉDÉ D'HASENBAUMER. — 30 grammes de terre séchée à l'air et tamisée sont additionnés de 100 centimètres cubes d'une solution de chlorure de calcium à 7,50 %. On agite pendant une heure et on filtre.

A 10 centimètres cubes de liquide filtré dans un tube à essai, on ajoute 4 à 5 gouttes d'une solution alcoolique de rouge de méthyle et on agite. Après un repos suffisant, on observe la couleur du liquide surnageant :

La couleur lilas correspond à une réaction très fortement acide ;

La couleur carmin correspond à une réaction fortement acide ;

La couleur rouge cinabre correspond à une réaction modérément acide ;

La couleur orange correspond à une réaction faiblement acide ;

La couleur jaune correspond à une réaction neutre ou alcaline.

Dans ce dernier cas, on procède à un deuxième examen sur 10 centimètres cubes de solution filtrée, à laquelle on ajoute 5 gouttes d'une solution d'azolitmine. Si le liquide se colore franchement en bleu, sans nuance de violet ou de rougeâtre, le terrain peut être nettement ou faiblement alcalin.

Les couleurs lilas et carmin et même le rouge cinabre et, dans le deuxième examen, la couleur franchement bleue, indiquent des degrés d'acidité ou d'alcalinité nuisibles aux plantes.

PROCÉDÉ A L'ACÉTATE DE CALCIUM DE JONES. — Mac Intire recommande le procédé suivant de Jones : à 5 ou 6 grammes de sol, ajouter 0,50 d'acétate de calcium ; mélanger le tout au mortier. Ajouter assez d'eau pour convertir le tout en pâte. Pilonner pendant 20 secondes. Ajouter 30 centimètres cubes d'eau et continuer à mélanger pendant 30 secondes. Entraîner le tout dans un récipient de 200 centimètres cubes avec environ 160 centimètres cubes de liquide. Laisser au repos 15 minutes en agitant de temps en temps.

Compléter au volume de 200 centimètres cubes, mélanger et passer sur un filtre sec.

Éliminer les 15 premiers centimètres cubes qui peuvent être troubles. Titrer sur 100 centimètres cubes de liquide clair, en se servant de phénolphthaléine comme indicateur et de solution N/10 de soude. Le résultat multiplié par 2 donne le nombre de centimètres cubes de soude N/10 nécessaires pour neutraliser l'acide acétique dans 200 centimètres cubes de solution. Ce chiffre multiplié par le facteur 1,8 et par 1000 indique la quantité de chaux (CaO) nécessaire pour 2 millions de livres de sol.

PROCÉDÉ DE COMBER AU SUFOCYANATE DE POTASSE. — Comber ayant remarqué que la richesse des sols en sels ferriques était une conséquence de leur acidité, a fondé sur cette observation un procédé de classification des terres.

Dans un tube à essai, on ajoute à 2 à 3 grammes de terre, environ 5 centimètres cubes d'une solution incolore de 40 grammes de sulfocyanate de potassium dans un litre d'alcool à 95°.

On ferme le tube avec un bouchon et l'on agite fortement, à plusieurs reprises. Après le dépôt des matières en suspension, on estime le degré d'acidité d'après la couleur du liquide.

La méthode est d'une application facile. Les indications qu'elle fournit ne sont qu'approximatives et correspondent sensiblement aux valeurs suivantes :

Réaction fortement acide, couleur rouge foncé..	pH=4,5
Réaction acide, couleur rouge foncé.....	pH=5,0
Réaction faiblement acide, couleur rouge clair..	pH=5,6

Réaction très faiblement acide, coul. rose clair. $\text{pH} = 6$ à $6,5$

Trace d'acidité, couleur : incolore.

Réaction neutre, couleur : incolore.

Réaction alcaline, couleur : incolore.

Lorsque le liquide reste incolore, on opère avec une solution identique, mais colorée avec du perchlorure de fer et on ne juge de la couleur qu'au bout de 24 heures, après une dernière agitation.

Si la couleur rouge a disparu, le sol sera environ neutre, $\text{pH} = 7,0$. Si la couleur est encore bien visible, la réaction sera faiblement acide.

Pour déterminer le degré d'alcalinité, on préparera une série de solutions colorées avec des quantités croissantes de perchlorure de fer. Appliquées à la recherche de la réaction du sol, ces solutions se décolorent proportionnellement à l'alcalinité de l'échantillon de terre mis en œuvre.

Cette méthode, basée sur une réaction chimique bien définie, gagnerait en précision et donnerait des résultats comparables entre les mains de chercheurs différents, si on déterminait avec exactitude le poids de l'échantillon de terre traité et la quantité de réactif à employer.

PROCÉDÉ DE COMBER AU SALICYLATE DE SOUDE. --
L'emploi d'une solution aqueuse de salicylate de soude a été préconisé par Comber, en remplacement de son réactif alcoolique de sulfocyanate de potassium. Ce réactif, à base de salicylate de soude, donne une coloration rouge violacée avec les sols nettement acides et une coloration brun jaune avec les sols moins acides. Ce réactif est généralement constitué

par une solution aqueuse à 5 %. Cependant, l'emploi de solutions plus concentrées donne une réaction plus nette et plus rapide.

Un de ses principaux avantages, c'est de ne pas nécessiter l'emploi coûteux d'alcool.

Hissink fait remarquer que la méthode de Comber est empirique et doit être corroborée par la détermination du pH.

Le facteur chaux, pour une terre donnée, est fonction du degré d'acidité de la culture envisagée. Ce facteur chaux sera plus élevé, dans deux sols de même pH, pour celui ayant le plus d'humus. La méthode de Comber permet de n'envoyer à l'analyse que les terres qui sont franchement acides. Un contrôle régulier de l'acidité, en fonction de la fumure appliquée, est nécessaire.

b) Méthodes quantitatives de mesure de l'acidité des sols

Les méthodes que nous allons passer en revue ont pour but de doser avec précision l'acidité des sols et de déterminer la quantité de calcaire à leur apporter pour les amener à la neutralité.

Les résultats sont généralement exprimés par la quantité de carbonate de chaux nécessaire pour neutraliser la couche arable d'un hectare de sol.

La densité de la terre, en tenant compte des interstices, est sensiblement égale à l'unité. Il en résulte que si l'on admet que la couche arable est de 0 m. 25 de profondeur, le poids de l'hectare de terre cultivable est d'environ 2.500 tonnes.

MÉTHODE DE VEITCH. — La méthode de Veitch est une des plus anciennes. Elle est très employée aux Etats-Unis. D'un emploi long et fastidieux, elle présente, d'après l'auteur, l'avantage de donner des renseignements assez précis en ce qui concerne l'acidité des sols.

Dans cette méthode, on soumet à l'évaporation des quantités croissantes d'eau de chaux, au bain-marie, en présence de 10 grammes de terre.

L'échantillon est repris par 100 centimètres cubes d'eau distillée et le lendemain, on détermine la réaction du liquide surnageant en le portant à l'ébullition dans un vase en verre de Bohême, en présence de phtaléine du phénol jusqu'à réduction à 5 centimètres cubes.

Si la liqueur reste incolore, le sol est encore acide. On recommence le même essai avec une nouvelle quantité d'eau de chaux jusqu'à apparition de la teinte rouge indiquant que toute acidité est saturée.

Le titre de l'eau de chaux permet de calculer la quantité de chaux nécessaire pour neutraliser l'échantillon de terre soumis au traitement.

En Amérique, ce procédé quantitatif est fréquemment employé pour opérer le triage des sols à soumettre à un examen plus minutieux. Dans ce cas, on limite l'opération à l'essai suivant :

On agite 10 grammes de terre desséchée et tamisée avec 100 c/c d'eau distillée neutre. Après un repos de 24 heures, on prélève 50 c/c de liquide surnageant que l'on réduit par évaporation à 5 c/c, en présence de phtaléine du phénol. En l'absence de coloration, la réaction est acide.

Nous ne partageons pas l'avis de Veitch, en ce qui concerne la précision de sa méthode. Il nous paraît très difficile, pour ne pas dire impossible, d'évaporer l'eau de chaux sans risquer la formation de carbonate, en présence de l'acide carbonique de l'air. Le virage de la phtaléine se trouvera ainsi retardé au détriment de l'exactitude.

MÉTHODE D'HUTCHINSON ET MAC LENNAN. — Demolon et Brioux estiment que, de toutes les méthodes quantitatives de détermination chimique de l'acidité du sol, c'est celle d'Hutchinson et Mac Lennan que l'on doit préférer.

Elle est d'une application assez facile et elle donne des résultats concordants entre les mains d'opérateurs soigneux. Son très grand avantage est d'utiliser la réaction qui se passe dans le sol et de permettre de corriger l'acidité de ce dernier en faisant connaître la quantité de calcaire nécessaire pour neutraliser l'acidité d'un hectare de terre arable.

Cette méthode est fondée sur le pouvoir absorbant des sols à réaction acide vis-à-vis du carbonate de chaux en solution dans l'eau saturée de gaz carbonique.

La technique de cette méthode est la suivante :

10 à 20 grammes de sol sont placés dans un flacon de 500 à 1.000 centimètres cubes avec 200 à 300 centimètres cubes d'une solution de bicarbonate de chaux sensiblement N/50. L'air du flacon est déplacé par un courant d'acide carbonique afin d'empêcher la précipitation du carbonate de chaux au cours du dosage.

Le flacon est placé sur un agitateur mécanique pendant 3 heures. Ensuite, on filtre la solution et on titre

sur une portion l'excès d'alcalinité, à l'aide d'une solution N/10 d'acide sulfurique et de méthylorange comme indicateur.

La différence trouvée entre le carbonate de chaux mis en œuvre et le carbonate de chaux résiduel mesure la quantité absorbée. Chaque centimètre cube d'acide sulfurique N/10 correspond à 0 gr. 005 de carbonate de chaux.

Le réactif utilisé dans ce procédé est une solution de bicarbonate de chaux dont la préparation nécessite des soins tout particuliers, aussi, allons-nous donner, avec quelques détails, son mode de préparation.

SOLUTION DE BICARBONATE DE CHAUX. — Pour obtenir une solution N/50 de bicarbonate de chaux, on mélange des volumes égaux d'eau distillée chargée de gaz carbonique et d'eau de chaux, ou mieux, 1 volume, 1 d'eau saturée d'acide carbonique et 0 vol. 9 d'eau de chaux saturée.

Toute solution de bicarbonate de chaux qui ne serait pas rigoureusement limpide devra être rejetée. En l'absence d'une quantité insuffisante d'acide carbonique, il se précipiterait rapidement du carbonate de chaux qu'il serait très difficile ensuite de faire repasser en solution.

Pour préparer 4 litres de réactif, on place 2 litres 200 d'eau distillée dans une bouteille de 5 litres que l'on sature de gaz carbonique à l'aide d'un appareil de Kipp. On garnit la bouteille de 5 litres d'un bouchon de caoutchouc à deux trous; deux tubes coudés sont mis en place : l'un, relié à un appareil producteur d'acide carbonique, plonge au sein de l'eau, l'autre, très court, est terminé par un petit tube de caoutchouc que l'on peut alternativement fermer et ouvrir, à l'aide d'une pince de Mohr.

On commence par balayer l'air du flacon, par un courant d'acide carbonique lavé, en prenant la précaution d'ouvrir le petit tube pour frayer une sortie au courant gazeux. Quand le résultat est obtenu, on ferme le tube qui met le contenu

de la bouteille en communication avec l'atmosphère et on agite énergiquement pour activer la dissolution du gaz carbonique.

Grâce à ces précautions, l'acide carbonique est facilement absorbé. Au commencement de l'opération, le gaz traverse régulièrement le flacon, puis le courant gazeux se ralentit bientôt, et, quand l'eau a atteint le degré de saturation voulue, les bulles ne traversent que difficilement le liquide. A ce moment, on éloigne l'appareil producteur de gaz carbonique et l'on introduit, d'emblée, dans l'eau gazeuse, 1 litre 8 d'eau de chaux saturée, fraîchement préparée et tout à fait limpide. On rétablit, tout aussitôt, le courant gazeux après avoir fermé le petit tube communiquant avec l'atmosphère. On maintient la bouteille en agitation, afin de sursaturer l'eau de chaux de gaz carbonique.

Ce réactif se prépare assez rapidement. Il est de bonne conservation, surtout en prenant soin de maintenir la bouteille bien bouchée et de renouveler assez fréquemment l'atmosphère de gaz carbonique.

Vincent fait remarquer que, pour la mesure de l'acidité des sols, par cette méthode, on peut avoir des résultats inexacts, en utilisant une solution saturée de bicarbonate de chaux. Le remplacement de ce réactif par une solution de bicarbonate de soude plus stable et de préparation plus facile donne des résultats plus précis.

TECHNIQUE DU DOSAGE. — Pour déterminer le degré d'acidité ou la quantité de calcaire nécessaire pour l'amélioration d'un sol, on prend 15 gr. de terre séchée à l'air et tamisée. On introduit l'échantillon dans un flacon d'un demi-litre, avec 300 c/c de solution de bicarbonate de chaux, et on soumet le tout à l'agitation pendant 3 heures. Il conviendra de prendre la précaution de chasser auparavant l'air résiduel par un courant d'acide carbonique afin d'éviter la dissociation du bicarbonate de chaux qui pourrait se produire pendant l'agitation. En effet, la formation d'un précipité de carbonate de chaux fausserait complètement les résultats du dosage.

Dans le cas où l'on n'aurait pas la facilité de produire une agitation mécanique régulière et énergique, il suffirait de

prolonger le contact de l'échantillon de terre avec le réactif et de produire l'agitation du flacon avec la main, aussi fréquemment que possible. Dès que la réaction est achevée, on filtre rapidement sur filtre Berzélius et on titre le carbonate de chaux résiduel sur 200 c/c de liquide correspondant à 10 gr. de terre.

Hutchinson et Mac Lennan opèrent directement le titrage de cette alcalinité à l'aide d'une solution N/10 d'acide sulfurique et de méthylorange. Brioux, ayant observé que le virage présente quelque incertitude, propose l'emploi du bleu de bromophénol ou tétrabromophénol sulfonephthaléine qui donnerait des résultats de plus grande précision. Bleu foncé dans la solution de bicarbonate, cet indicateur vire assez nettement au vert sale lorsque la solution est neutralisée. Cependant Brioux préfère opérer par retour, en présence de phtaléine du phénol.

Les 200 c/c prélevés dans le filtrat sont placés dans un ballon et additionnés de 50 c/c d'acide sulfurique N/10 et de quelques gouttes de solution alcoolique du réactif indicateur.

On porte à l'ébullition pendant 10 minutes pour chasser tout l'acide carbonique, et on titre la solution encore chaude à l'aide d'eau de chaux jusqu'à apparition d'une teinte rosée très faible. Le virage se produit au 10^e de c/c.

Soit : N l'eau de chaux versée. On opère de même sur 200 c/c de réactif; soit N' le nombre de c/c d'eau de chaux nécessaire pour obtenir le virage.

N-N' représente, en c/c d'eau de chaux, la quantité fixée par 10 gr. de terre. Connaissant le titre exact de l'eau de chaux employée, il sera facile de calculer la quantité de chaux ou de carbonate de chaux nécessaire pour neutraliser la terre.

A titre d'exemple, supposons que l'on ait trouvé, pour la terre mise en expérience, 0 gr. 530, en CaO, pour un kilog. La quantité de chaux à ajouter par hectare de sol sera de 1.325 kg., en admettant que la couche arable de 0 m. 25 de profondeur pèse 2.500 tonnes à l'hectare.

La méthode Hutchinson donne des résultats très comparables, à la condition d'observer toujours le même rapport

entre le poids de la terre employée (15 gr.) et la quantité de réactif avec laquelle on agite (300 c/c). En effet, la quantité de carbonate de chaux fixée est sous la dépendance de l'état d'équilibre qui se produit entre l'acidité de la terre et la solution de bicarbonate de chaux. Mais si l'on vient à changer la proportion établie entre le réactif et l'échantillon de terre, l'état d'équilibre n'est plus le même et les résultats obtenus sont différents.

Le traitement de quantités variables de même sol, pendant le même temps, avec 300 c/c de solution de bicarbonate de chaux, donne à Brioux des résultats assez dissemblables.

La moyenne de ces résultats est de 1,19, ce qui correspond au chiffre obtenu en prenant 15 gr. de terre pour 300 c/c de réactif, soit 20 fois la prise d'essai de la terre.

D'autre part, Brioux démontre que l'adsorption de la chaux sous forme de bicarbonate se fait très rapidement pour les 70 centièmes de la quantité totale fixée, puis l'équilibre s'établit, peu à peu, entre la terre et la solution. Il est surprenant de constater que dans le cas où l'on opère avec une terre légèrement alcaline, non seulement le réactif ne cède pas de la chaux, mais, qu'au contraire, il en gagne.

Cette particularité permet de faire le partage entre les terres dont le pouvoir absorbant n'est pas saturé à l'égard du bicarbonate de chaux et celles qui renferment un léger excès de chaux active sous forme de bicarbonate plus ou moins finement divisé.

D'une façon générale, une terre de culture commence à céder de la chaux au réactif au lieu d'en absorber lorsqu'elle renferme 3 gr. à 3 gr. 50 0/00 de chaux soluble dans les acides concentrés et bouillants.

Une bonne partie de cette chaux se trouve sous forme de silicates hydratés, de sulfate, de nitrate et d'humate de chaux. Seul le carbonate de chaux intervient pour neutraliser l'acidité.

En résumé, les méthodes qualitatives sont toutes dépourvues de l'exactitude minima qui pourrait, à la rigueur, permettre d'en tenir compte. Vouloir apprécier l'acidité si délicate du sol, par ces procédés, et la traduire en pH, c'est comme si l'on voulait évaluer la richesse d'une solution d'acide sulfurique avec la langue..

Aucune d'entre elles n'établit de distinction entre l'acidité minérale et l'acidité organique. Cela ne va pas sans inconvénient, car il n'est pas indifférent d'administrer au sol plus ou moins de chaux libre ou combinée. Un excès de chaux vive peut amener la destruction partielle des matières organiques dont la présence est si importante pour donner du corps et de la stabilité à tous les sols, et, en particulier, au sol granitique.

L'expérience a démontré cependant que la méthode qualitative de Comber donne des renseignements rapides et précieux à l'agriculteur, en lui permettant de classer ses sols et de n'envoyer au laboratoire que ceux qui justifient un examen plus approfondi.

Parmi les méthodes quantitatives, il convient de retenir celle d'Hutchinson et Mac Lennan. Elle se rapproche le plus de la pratique agricole par l'emploi de bicarbonate de chaux qui est dans les sols le composé essentiellement stabilisateur de la réaction.

La réactif de bicarbonate de chaux utilisé dans cette méthode est, en réalité, d'une préparation assez délicate. Il est, en outre, instable. Nous lui préférons nettement la solution de bicarbonate de soude pro-

posée par Vincent qui ne comporte aucun de ces inconvénients.

. Toutefois, aucune de ces méthodes ne tient compte de la force des acides ni de l'acidité ionique à laquelle on convient d'attribuer une très grande importance dans les processus biologiques.

C'est l'étude de ces méthodes que nous allons entreprendre maintenant.

CHAPITRE II

Ionimétrie

On attache, actuellement, un très grand intérêt, dans toutes les branches de la recherche scientifique, à l'étude de la concentration en ions H^+ . En ce qui concerne le sol, ce facteur est l'objet des plus sérieuses préoccupations de la part des agronomes qui s'efforcent d'amener l'acidité au point optimum nécessaire par les grandes cultures.

Avant d'apprendre à mesurer la concentration en ions hydrogène, il nous a paru utile de définir, d'après Achalme, cet élément.

L'ion positif d'hydrogène est la plus petite particule matérielle que nos sens peuvent apprécier. C'est un des corps les plus importants et les plus connus de la chimie. Sa présence dans un liquide fait apparaître dans celui-ci l'ensemble des propriétés auxquelles on a donné le nom d'acidité.

La molécule hydrogène est très peu soluble dans l'eau. L'ion positif d'hydrogène est, au contraire, très

soluble. Incolore, il ne modifie en rien les propriétés optiques de l'eau. Suivant la théorie cinétique du mouvement moléculaire, on sait que le produit de la masse d'une particule libre par sa vitesse est constant. Il s'en suit, naturellement, que plus la masse est petite, plus la vitesse est grande.

L'ion d'hydrogène étant la plus petite particule matérielle connue et probablement la plus petite particule matérielle possible, sa vitesse est très grande et sa force vive ($1/2 mV^2$) est considérable.

On serait tenté d'attribuer à cette force vive la finesse avec laquelle les organes du goût mettent en évidence dans un liquide la présence de l'ion positif d'hydrogène.

L'action produite par l'ion H^+ se manifeste parfois brutalement. En vertu de l'équation de la force vive, cette minime particule d'hydrogène se transforme en un projectile d'une grande force de pénétration, tel un bolide, essentiellement dangereux pour l'intégrité des molécules voisines.

Toute solution étant le siège d'un fourmillement intense de molécules, la présence de l'ion H^+ y est particulièrement dangereuse. Il brise les molécules qui tantôt se reconstituent, tantôt fixent sur leur fragment négatif l'ion positif d'hydrogène qui les a disloquées.

L'activité prodigieuse et le plus souvent très brusque qui caractérise l'ion H^+ nous laisse entrevoir les raisons pour lesquelles le milieu intérieur cellulaire des êtres organisés redoute la présence de cet élément perturbateur.

ACIDITÉ POTENTIELLE OU DE TITRATION. — L'importance de la réaction dans les phénomènes biologiques avait été reconnue depuis fort longtemps. Aussi, à défaut de mieux, avait-on classé, sous ce rapport, les acides et les bases suivant leur activité propre en acides forts et faibles et les bases pareillement, sans plus de précision.

Cette classification, due à Berthollet, relève de la thermochimie. Elle est fondée sur la chaleur de neutralisation de quantités équimoléculaires d'acide et de base.

Voici d'ailleurs comment s'exprime à ce sujet le savant analyste Denigès (1). Au point de vue thermique, les acides forts sont ceux qui, dissous en proportion d'un équivalent, dans suffisamment d'eau (2 litres) et additionnés d'une molécule de soude également diluée dans une masse d'eau de même volume, dégagent une quantité de chaleur variant entre 13 et 17 grandes calories, en formant des sels difficilement dissociables par l'eau.

Dans les mêmes conditions, les acides faibles dégagent moins de 10 calories, en formant des sels décomposables par l'eau d'une manière progressive, croissant avec la proportion d'eau.

Entre ces catégories extrêmes d'acides, il en existe d'autres dégageant dans leur saturation par la soude de 10 à 13 calories : ce sont les acides de force moyenne, intermédiaires entre les acides forts et les acides faibles.

Or, certains composés peuvent posséder dans leur molécule plusieurs fonctions acides de force différente, plusieurs atomes d'hydrogène dont le remplacement par les éléments métalliques des bases est accompagné de dégagement variable de chaleur : tel est le cas de l'acide phosphorique PO_4H_3 , une fois acide fort par le premier de ses atomes d'hydrogène

(1) DENIGES. *Précis de Chimie analytique*, 5^e édition, p. 391. Maloine, éditeur, Paris.

(14 C, 7); une fois acide moyen par le second de ses atomes (11 C, 6); une fois acide faible par le troisième (7 C, 3).

En d'autres termes, si l'on peut dire que la molécule de PO_4H_3 renferme trois fois plus d'H remplaçable par un métal que HCl (acide fort), on ne peut dire, par contre, que l'énergie chimique de ces trois H vaille trois fois l'énergie chimique de l'hydrogène d'HCl. Si PO_4H_3 est trois fois équivalent *en quantité* à HCl vis-à-vis de la soude, il ne lui est pas trois fois équivalent *en qualité*.

Avant la création des méthodes ionimétriques, le procédé le plus généralement employé pour le dosage des acides et des bases était la volumétrie. Cette opération se fait en présence d'indicateurs et à l'aide de solutions titrées normales ou décimales. Les résultats obtenus expriment l'acidité ou l'alcalinité totale, sans tenir compte de la dissociation.

Ainsi donc, dans ce procédé, deux solutions, de même concentration, formées : l'une avec un acide fort et l'autre avec un acide faible, donnent les mêmes valeurs de titration, l'acidité totale ou potentielle.

Cette méthode de mesure de l'acidité, en bloc, est exacte au point de vue chimique, mais elle ne donne pas toute satisfaction aux biologistes, et elle n'explique pas les différences individuelles de chaque acide.

IMPORTANCE DE L'ACIDITÉ ACTUELLE OU ACIDITÉ IONIQUE. — On démontre la valeur propre de l'acidité ionique en faisant agir, à chaud, et dans des conditions semblables, sur le même volume d'une solution de saccharose, des quantités équivalentes de différents acides tels que l'acide sulfurique, chlorhydri-

que, phosphorique, tartrique, etc. Après un temps exactement mesuré, le dosage du sucre réducteur formé par l'interversion, sous l'influence de chacun de ces acides, donne des résultats variables.

Ceci indique très nettement que des quantités équivalentes de différents acides exercent des actions physicochimiques très différentes et qu'il y a, dans un acide, d'autres facteurs à considérer que la capacité de neutralisation.

En ce qui concerne l'étude des diastases, l'action des acides précédents nous conduirait à des constatations semblables, en nous démontrant que l'acidité de titration dissimule quelque propriété très importante. Michaelis a bien mis en évidence ce fait, en étudiant l'action sur la trypsine de solutions de phosphate monosodique et disodique. Il a établi que les résultats ne sont pas conditionnés par l'acidité de titration, mais par la concentration des ions hydrogène.

On sait que la pepsine ne fournit point de travail en milieu alcalin. L'optimum de l'action diastasique s'obtient dans un milieu franchement acide. *In vitro*, le suc gastrique fournit le meilleur travail quand il renferme 2 grammes d'acide chlorhydrique pour 1000. Cet acide peut être remplacé, jusqu'à un certain point, par d'autres acides minéraux ou organiques. Effront constate que, pour égaler l'action de 1 gr. 50 d'acide chlorhydrique au litre, il faut de 5 à 10 grammes d'acide phosphorique, 20 grammes d'acide lactique, de 20 à 40 grammes d'acide citrique ou tartrique. Cette différence d'action est, de toute évidence,

en rapport avec le pouvoir d'ionisation des acides considérés.

En effet, des expériences de vitesse de digestion faites sur la gélatine et l'ovoalbumine par Northrop avec les acides chlorhydrique, sulfurique, azotique, acétique, phosphorique, citrique et oxalique, ont démontré être en concordance avec la concentration en ions hydrogène. La vérification a été faite par la mesure de la quantité d'azote aminé libéré.

Tout récemment, Hugounenq et Loiseleur ont précisé le rôle très important joué par la réaction ionique dans la formation des diastases. Pour eux, la notion de diastase doit s'étendre à tous les éléments minéraux de l'organisme qui sont partiellement absorbés suivant la capacité de la micelle protéique pour donner des complexes colloïdaux doués d'une grande activité. Le sens de cette absorption se trouve sous la dépendance du signe électrique de la micelle ou, en fin de compte, du pH du milieu.

L'exemple suivant permet de bien saisir le mécanisme de l'action d'une diastase. Quand, à une solution de protéine amphotère, on ajoute une solution étendue de chlorure de manganèse, dans la zone alcaline caractérisée par la présence de l'ion Cl^- , c'est l'ion Mn^+ chargé positivement qui est absorbé.

L'absorption décroît, progressivement, jusqu'au point isoélectrique et, dans toute cette plage, le système colloïdal manifeste les propriétés oxydantes bien connues du manganèse. En franchissant le point isoélectrique pour passer dans la zone acide, c'est l'ion Cl^- qui est électriquement absorbé et l'action

oxydante constatée dans le cas précédent ne s'exerce plus.

Il résulte des recherches d'Hugounenq et Loiseleur :

1° Que le pH d'un milieu biologique dirige l'absorption élective et, par suite, les phénomènes diastasiques et physiologiques propres à l'état colloïdal de l'ion considéré.

2° Qu'une variation de pH, dans un milieu biologique complexe dont les protéines ont un point isoélectrique différent, peut donner lieu à l'apparition rapide de phénomènes diastasiques.

L'acidité ionique a des retentissements presque inattendus. C'est ainsi que Fernbach démontre que le pouvoir antiseptique du houblon dépend essentiellement de la concentration en ions hydrogène dans le milieu de culture. L'acidité réelle de la bière est une condition indispensable de l'action antiseptique du houblon de telle sorte que l'augmentation voulue de l'acidité, dans les limites acceptables, peut permettre une réduction de la dose de houblon.

L'optimum de fermentation se manifeste, suivant Hagglund et Augustson, à différents pH, suivant la nature de l'acide présent dans le milieu. Mais, en général, la fermentation de la levure vivante atteint son maximum à pH 4,5.

En microbiologie, la concentration en ions hydrogène des milieux de culture a une bien plus grande importance que l'acidité de titration. Le développement des bactéries est fortement influencé par la réaction ionique. Dernby a démontré, par de nombreuses expériences, que l'amplitude de pH d'un

grand nombre de bactéries pathogènes était particulièrement étroite. Tel est le cas des bacilles d'Eberth, de Pfeiffer, du pneumocoque, des méningocoques, des gonocoques. Cette constatation donnerait la raison des insuccès enregistrés pour des cultures microbiennes sur les milieux appropriés, sans doute, mais dont la réaction mal précisée, était peu favorable.

Au lieu de se contenter d'une réaction approximative faiblement acide, ou faiblement alcaline, on a la possibilité, grâce aux méthodes ionimétriques, d'amener la réaction au pH optimum exigé par chaque microbe.

Selon Erickson et Albert, le pH optimum pour la culture du gonocoque est situé entre pH 7,4 et 7,8.

Les conditions favorables à la production de la toxine tétanique ont été précisées par Dernby et Allander. C'est avec un bouillon alcalinisé dans les limites de pH 7 et 7,6 que se fait bien l'élaboration de la toxine, mais la conservation est assurée entre pH 6 et 7. L'optimum de la croissance et celui de la stabilité ne sont donc pas identiques. La toxine se détruit très vite dans la zone acide au-dessous de pH 6.0 et plus lentement dans la zone alcaline au-dessus de pH 7.0.

L'optimum de croissance du bacille diphtérique, étudié par Davide et Dernby, varie entre pH 7,2 et 7,6. Les auteurs ont établi qu'il existe une corrélation intime entre la concentration en ions hydrogène, l'incubation et la production de toxine.

A pH 8,3, l'alcalinité est déjà trop grande et la toxicité du bouillon diminue.

La transformation de la flore intestinale, sous l'influence du régime alimentaire, a été suivie par Cannon et Nease. Il est hors de doute que la réaction du contenu intestinal agit aussi bien sur le nombre que sur la qualité des microbes. Quand la concentration en ions hydrogène dans le contenu intestinal se trouve aux environs de pH 7,0, la flore microbienne est très riche et se compose principalement de germes protéolytiques, tandis qu'avec une concentration en ions hydrogène égale à pH 4,6 à 6,2, à la suite du régime lacté, par exemple, elle s'accompagne d'une diminution notable de microbes protéolytiques. Ces derniers sont remplacés par des microbes du groupe *bacillus acidophilus*.

Arloing, Cluzet et Kofman ont étudié la variation de la concentration en ions H^+ du sang, au cours de l'évolution de la tuberculose expérimentale, chez les cobayes. Le pH se modifie dans le sens de l'alcalinité et il semble dépendre davantage de l'ancienneté de la tuberculisation que de l'importance de la dose infectante. Les cobayes chez qui l'augmentation du pH a été la plus marquée ont présenté à l'autopsie des lésions hépatiques très accusées.

Policard tente de mesurer la concentration en ions H^+ du contenu du vacuome de certaines cellules animales en culture. La pénétration des colorants ne peut se faire qu'en lésant les cellules et le résultat enregistré pH = 6,5 n'est qu'approximatif.

Delore, étudiant la réaction du poumon de cobaye, trouve pH = 6,0 par la méthode d'écrasement et l'emploi des indicateurs, et pH 5,99 par la méthode électrométrique.

Le pouvoir antiseptique des acides, en fonction de la concentration en ions hydrogène, a été précisé par les recherches d'Aubel qui établissent une différenciation très nette entre les acides minéraux et les acides organiques. Les expériences ont porté sur une culture de bacilles pyocyaniques, en milieu approprié. La concentration en ions H tolérée est plus forte dans le cas des acides minéraux: pH 3,0, pour l'acide sulfurique, et pH 2,8 pour les acides chlorhydrique et azotique. Les acides acétique et phosphorique suppriment la culture à pH 4,7, l'acide formique à pH 4,3, l'acide tartrique à pH 4,2, l'acide oxalique à pH 3,7.

L'action désinfectante des acides et des bases est, sans aucun doute, fonction de la concentration en ions H^+ et OH^- . L'effet spécifique de certains acides ou de certaines bases s'explique mieux par la connaissance de ces nouvelles notions. Il est évident qu'il faut distinguer l'action de l'acidité ionique sur les cellules de celle produite par l'ion toxique.

Joachinoghlu, étudiant le pouvoir antiseptique du sublimé corrosif à 1/600.000, trouve que ce dernier est beaucoup plus grand entre pH 5 et pH 6,6. Au pH 7,8 et au-dessus, le pouvoir antiseptique n'est que très faible.

Dans la pasteurisation et la stérilisation de différents produits, Dakin et Dunhan font observer qu'il est possible de réaliser des économies, en prenant en considération le fait que des températures plus basses suffisent pour des produits fortement acides. Il est intéressant de noter que l'ion H^+ , considéré en

lui-même, plutôt que dans ses relations avec l'équilibre du milieu, a été décrit comme le plus toxique des ions, tandis qu'au point de vue de l'équilibre, son activité doit être maintenue à un niveau défini pour préserver la vie.

La réaction du sang est remarquablement constante entre pH 7,3 et 7,5. Ses variations pathologiques même sont de faible amplitude; les valeurs extrêmes qui semblent, d'après Henderson, compatibles avec les limites de la vie, s'échelonnent entre pH 6,95 et 7,8. Le mécanisme de cette uniformité est dû à l'action tampon des protéines et des phosphates.

Le liquide céphalorachidien, d'après les recherches d'Hurwitz et Tranter et celles de Guillaumin, a une réaction un peu plus élevée que celle du sang; elle oscille entre pH 8,15 et 8,30.

Le pH urinaire des individus normaux soumis au régime mixte, portant sur l'émission des 24 heures, a été trouvé par Henderson et Palmer aux alentours de 6,0. Un régime plus riche en protéines l'abaisse de 0,3 à 0,4; le régime végétarien, au contraire, l'élève. On sait que la détermination du pH urinaire, après ingestion de bicarbonate de soude, sert à diagnostiquer le besoin d'alcalins pour l'organisme menacé d'acidose. C'est grâce à l'excrétion des acides et des bases dans l'urine que l'organisme maintient, remarquablement constante, la concentration en ions H^+ du sang.

Le pH du lait de vaches saines varie peu, de 6,5 à 6,6, mais, lorsqu'il existe des affections de la mamelle, le pH tend à se relever et à se rapprocher de celui du

sang. Cette détermination permet également de diagnostiquer l'addition de conservateurs à fonction acide ou alcaline.

La sophistication du vinaigre par addition d'acides minéraux est mise en évidence par Kling et Lasseur, à l'aide de l'électrode à hydrogène.

Dans la fabrication du pain, la levée de la pâte est, pour Whal, sous la dépendance du levain ferment, et ce dernier est lui-même influencé par la réaction.

L'équilibre des carbonates maintient l'eau de mer à un pH constant qui a, sans doute, varié avec la tension de l'acide carbonique de l'atmosphère à travers les âges géologiques et qui varie, quelque peu, avec la température et localement avec les apports des rivières et des sources.

Le relevé des pH dans différentes régions des mers a été, selon Prideaux, très précieux dans les études océanographiques et a donné parfois des renseignements utiles dans l'étude de la répartition des plantes et des animaux.

En campagne, la détermination du pH peut éclairer le géologue en lui signalant les eaux d'origine calcaire.

On connaît l'hypothèse qui attribue la luxuriance de la flore carbonifère à l'abondance de l'acide carbonique dans l'air, à cette époque. Il en est une autre qui explique la succession des périodes glaciaires quaternaires par des variations de la teneur de l'air en acide carbonique, augmentant ou diminuant la radiation calorifique du globe.

Legendre, dans son très important travail sur l'eau de mer, émet l'idée que les migrations de certains poissons et du hareng, en particulier, peuvent être déterminées par la recherche d'un pH optimum, même pour ceux qui passent, à un moment de leur existence, de l'eau douce dans l'eau salée, comme il arrive pour le saumon, l'alose et l'anguille.

Dans les variations saisonnières du plancton, le pH joue certainement un rôle important. Il mérite de retenir l'attention des biologistes, tant pour l'étude des rythmes des êtres marins, que pour la productivité économique de la mer.

L'évolution saisonnière du plancton, et particulièrement le fait si remarquable du réveil de la mer, au printemps, semblent être sous la dépendance de l'alcalinisation, apportée par les eaux de pluie de printemps et d'automne, créant ainsi un milieu plus favorable aux divisions cellulaires.



La mesure de la concentration en ions hydrogène a trouvé des applications très nombreuses dans tout le domaine de la biologie, ainsi qu'en témoignent les faits que nous venons de relater brièvement.

L'emploi de ces nouvelles méthodes pour l'étude de la végétation et pour l'examen du sol a permis d'éclaircir des faits encore peu connus que nous examinerons spécialement, après l'étude de l'ionimétrie, mais auparavant, nous rappellerons les notions élémentaires concernant la dissociation électrolytique.

LES ACIDES ET LES BASES DANS LA THÉORIE IONIQUE.

— Pour qu'une solution soit acide, il faut, non seulement que l'électrolyte renferme de l'hydrogène dans sa molécule, mais que cet hydrogène soit ionisé, autrement dit dissocié de sa molécule, chargé positivement et doué des propriétés propres de l'acidité. Ceci résulte des conceptions d'Arrhénius, concernant la dissociation électrolytique.

Ainsi, l'acide chlorhydrique dissous donne naissance aux ions H^+ et Cl^- . On suppose que ceux-ci, en se formant, se chargent de quantité d'électricité égale et de signe contraire. La proportion d'acide non dissocié est constituée par des molécules inactives. L'équilibre de dissociation entre la molécule neutre, autrement dit inactive, et les ions, peut s'écrire de la façon suivante :



Le signe des ions est indiqué par la direction de leur déplacement dans un champ électrique.

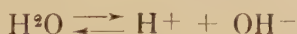
La dissociation d'une base sera :



et celle d'un sel :



L'eau, elle-même, est un électrolyte qui se dissocie faiblement en ions H^+ et OH^- , suivant le schéma :



Les ions H^+ , quelles que soient la provenance et les conditions dans lesquelles ils se forment, sont toujours doués de la même énergie et des mêmes propriétés chimiques.

Bien que les ions soient porteurs de charges électriques, rien ne se manifeste extérieurement à nos sens, car, nous le savons déjà, dans la dissociation, il se forme toujours une charge contraire et équivalente.

En définitive, les propriétés acides ou basiques d'une solution relèvent donc uniquement de la présence des ions H^+ et OH^- et la nature de l'anion auquel ils sont associés est sans influence. Dès lors, l'acidité plus ou moins grande d'une solution est proportionnelle à sa teneur en ions H^+ , ce qui justifie pleinement toute l'importance de la mesure de la concentration en ions hydrogène.

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE OU DE DISSOCIATION. — La dissolution de l'acide chlorhydrique dans l'eau donne naissance aux ions H^+ et Cl^- , et il reste une certaine proportion de molécules non dissociées. Sous l'influence d'une très forte dilution, les électrolytes se conduisent comme les gaz et on peut leur appliquer la loi d'action de masse de Guldberg et Waage, d'après laquelle le rapport du produit des masses dissociées, à la masse non dissociée, est égal à une constante, pour une température donnée.

La formule suivante est générale :

$$\frac{[H^+] \times [Cl^-]}{[HCl]} = K \text{ (constante)}$$

Les crochets représentent la concentration de la molécule gramme au litre. K est la constante de dissociation pour une température donnée. L'ionisation d'un acide en solution aqueuse dépend donc de deux

facteurs : de la dilution et de la constante de dissociation.

C'est grâce à la formation des ions, à partir des électrolytes, que se fait le passage du courant électrique. Dès 1805, Grothus avait admis que les ions s'orientent sous l'effet du courant : le cation chargé de l'électricité positive, vers le pôle négatif, et l'anion chargé d'électricité négative, vers le pôle positif. Ce sont les ions qui servent de support au courant. La résistance opposée à son passage sera d'autant plus faible que l'électrolyte sera plus dissocié. L'étude de la conductibilité du courant dans les solutions peut donc servir à déterminer leur degré de dissociation.

FORCE DES ACIDES ET DES BASES. — Le coefficient de dissociation détermine la force des acides et des bases. Pour le démontrer, considérons deux solutions décimales d'acide chlorhydrique et d'acide acétique qui se correspondent volume à volume, puisqu'elles nécessitent la même quantité de soude décimale pour être neutralisée.

Le rapport de ces mesures sera de 1/1. Considérons, d'autre part, ces mêmes acides au point de vue de l'ionisation. Si la dissociation de l'acide chlorhydrique était totale, nous aurions pour cette solution décimale 3 gr. 50 de chlore et 0 gr. 1 d'hydrogène au litre.

La conductibilité électrique de cette solution démontre que 81 % seulement des molécules sont dissociées, de sorte que la valeur théorique de 0 gr. 1 d'hydrogène libre se réduit à 0 gr. 084.

Le même raisonnement appliqué à la solution dé-

cinormale d'acide acétique nous apprend que la dissociation n'atteint que 1,36 % des molécules, ce qui reporte la valeur théorique de 0,1 d'hydrogène à 0,00136. En établissant le rapport de ces nombres, on obtient les valeurs suivantes :

$$\frac{\text{CH}_3\text{---CO}^2\text{H}}{\text{HCl}} \frac{\text{N}/10}{\text{N}/10} \frac{0,00136}{0,084} = \frac{1}{62}$$

Tel est le rapport d'ionisation de ces deux acides très différent de celui obtenu par titration. Cet exemple fait ressortir, très nettement, le contraste qui existe entre l'acidité mesurée par les méthodes chimiques et les méthodes ionimétriques.

MANIÈRE D'EXPRIMER LA RÉACTION. « LE pH ». — Dans les anciens procédés, la valeur de l'acidité est indiquée par la quantité de liqueur titrée, acide ou alcaline, employée pour obtenir la neutralité. La valeur de la réaction ionique, au contraire, est indiquée par le même symbole, le « pH », aussi bien dans la zone acide que dans la zone neutre ou alcaline. Evidemment, les ions OH^- prédominent dans la zone alcaline, à côté des ions H^+ en plus petit nombre, mais, dans tous les cas, $\text{H}^+ \times \text{OH}^- = K$. Au premier abord, la présence des ions OH^- , en milieu acide, surprend quelque peu. Pour bien comprendre ce phénomène, il convient d'examiner la dissociation électrolytique de l'eau.

DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'EAU. — L'eau de très grande pureté conduit quelque peu le courant. Faiblement dissociée, elle renferme des ions H^+ et

OH⁻, en égale proportion, ce qui lui assure la neutralité. La loi d'action de masse s'applique à l'eau comme à tout autre électrolyte. D'après la formule générale, sa constante de dissociation sera :

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{[H^2O]} = K$$

Dans cette formule, la quantité H²O ne change pas de valeur, car la proportion non dissociée est si grande qu'elle se confond avec la totalité des molécules d'eau. De plus, la dilution n'est pas à considérer, puisque le corps dissous et le solvant sont les mêmes. Dans ces conditions, H²O ne varie pas, et la formule de dissociation, à une température donnée, peut s'exprimer de la façon suivante: $H^+ \times OH^- = K$.

La constante de dissociation de l'eau exige que le produit ionique ne varie pas pour rester égal à K. La valeur de K est de 10^{-14,14}.

En introduisant cette valeur, la formule précédente devient: $H^+ \times OH^- = 10^{-14,14}$.

Les logarithmes de l'expression représentant l'équilibre de l'eau sont :

$$\log. H^+ + \log. OH^- = \log. 10^{-14,14}.$$

Dans l'eau pure $H^+ = OH^-$.

$$\text{Le logarithme de } H^+ \text{ sera } -\frac{14,14}{2} = -7,07$$

et l'inverse du logarithme, ou le pH = 7,07.

En d'autres termes, pour un pH = 7,0, la concentration en ions hydrogène est d'environ 1/10.000.000, ce qui veut dire qu'il faudrait 10.000.000 de litres d'eau pour libérer un ion gramme d'hydrogène.

L'addition d'un acide, d'une base à l'eau, change l'équilibre; mais le produit des ions $H^+ \times OH^-$ reste, malgré tout, constant et égal à 10^{-14} . Quand OH^- augmente, H^+ diminue et inversement pour que la constante K reste invariable. L'alcalinisation de l'eau apportant des ions OH^- , H^+ diminue d'autant pour atteindre une valeur extrême à la suite d'une addition suffisante d'alcali. D'ailleurs, à ce point, la solution de soude ne se dissocie plus et la combinaison des ions H^+ et OH^- , pour reformer de l'eau, s'arrête. C'est ce qui explique qu'une solution, même très alcaline, renferme encore des ions H^+ en très faible proportion.

CONCENTRATION EN IONS H ET pH (H^+ et pH). — Ainsi, le pH peut servir à mesurer l'acidité, la neutralité et l'alcalinité. Quelle que soit la réaction envisagée, c'est toujours la concentration en ions hydrogène que l'on mesure, et celle-ci est liée, nous le savons déjà, à la formule générale $H^+ \times OH^- = K$.

Dans une solution normale d'ions H^+ renfermant un atome gramme d'hydrogène au litre, la proportion d'ions OH^- se trouve réduite à 10^{-14} moléculegramme et réciproquement une solution normale de soude ne renfermera que 10^{-14} atome gramme de H^+ . Soit que l'on examine l'une ou l'autre de ces solutions, la proportion des ions H^+ passe de 1

$$\text{à } \frac{1}{100.000.000.000.000}$$

De tels nombres sont très incommodes à exprimer. C'est pourquoi on a trouvé beaucoup plus pratique

de prendre le logarithme changé de signe du nombre exprimant la concentration en ions hydrogène.

Une concentration de $\frac{1}{1.000}$ en ion H^+ peut s'écrire

$C_{H^+} = 1 \times 10^{-3}$; le pH correspondant est égal au nombre de zéros qui figurent au dénominateur de la fraction représentant la dilution des ions H^+ . Ce chiffre est d'autant plus élevé que cette dilution est plus forte et que par suite l'acidité est plus faible. On ex-

primera une solution normale en ions H^+ , $C_{H^+} = \frac{N}{1}$

ou $pH = 0$, et une solution normale en ions OH^-

$$C_{H^+} = \frac{1}{100.000.000.000.000} = 1 \times 10^{-14} \text{ ou } pH = 14.$$

La notion du pH est évidemment un peu abstraite pour ceux qui ne sont pas versés dans les mathématiques. Afin de donner à l'esprit un support aux diverses valeurs de pH, Auger indique les quantités d'acide chlorhydrique pur à diluer dans un litre d'eau pour couvrir toute la zone acide, en supposant, naturellement, que l'acide chlorhydrique est totalement dissocié.

0 mgr. 036	pH = 6.0
0 mgr. 36	pH = 5.0
3 mgr. 6	pH = 4.0
36 mgr.	pH = 3.0
0 gr. 36	pH = 2.0
3 gr. 6	pH = 1.0
36 gr.	pH = 0

Reiss rassemble dans un tableau les valeurs correspondantes de concentration en ions H^+ et OH^- et du pH.

	OH	H	pH
Acidité	$\frac{1}{100.000.000.000.000}$	$\frac{1}{10^0}$	$\frac{1}{10^0} = 10^{-0}$
	$\frac{1}{10.000.000.000.000}$	$\frac{1}{10^1}$	$\frac{1}{10^1} = 10^{-1}$
	$\frac{1}{1.000.000.000.000}$	$\frac{1}{10^2}$	$\frac{1}{10^2} = 10^{-2}$
	$\frac{1}{100.000.000.000}$	$\frac{1}{10^3}$	$\frac{1}{10^3} = 10^{-3}$
	$\frac{1}{10.000.000.000}$	$\frac{1}{10^4}$	$\frac{1}{10^4} = 10^{-4}$
	$\frac{1}{1.000.000.000}$	$\frac{1}{10^5}$	$\frac{1}{10^5} = 10^{-5}$
Neutralité	$\frac{1}{100.000.000}$	$\frac{1}{10^6}$	$\frac{1}{10^6} = 10^{-6}$
	$\frac{1}{10.000.000}$	$\frac{1}{10^7}$	$\frac{1}{10^7} = 10^{-7}$
	$\frac{1}{1.000.000}$	$\frac{1}{10^8}$	$\frac{1}{10^8} = 10^{-8}$
	$\frac{1}{100.000}$	$\frac{1}{10^9}$	$\frac{1}{10^9} = 10^{-9}$
Alcalinité	$\frac{1}{10.000}$	$\frac{1}{10^{10}}$	$\frac{1}{10^{10}} = 10^{-10}$
	$\frac{1}{1.000}$	$\frac{1}{10^{11}}$	$\frac{1}{10^{11}} = 10^{-11}$
	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{10^{12}}$	$\frac{1}{10^{12}} = 10^{-12}$
	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10^{13}}$	$\frac{1}{10^{13}} = 10^{-13}$
	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{10^{14}}$	$\frac{1}{10^{14}} = 10^{-14}$

La réaction d'un liquide peut donc s'écrire de la façon suivante :

$\text{pH} = 7,0$	réaction neutre
$\text{pH} > 7,0$	réaction alcaline
$\text{pH} < 7,0$	réaction acide

On se rend compte, par l'examen de ce tableau, que le pH ne varie pas dans le même sens que la concentration, mais en sens opposé.

La concentration en ions H^+ (CH^+) diffère du pH en valeur absolue. Le passage de CH^+ à pH se fait de la façon suivante: considérons la formule générale :

$$\text{CH}^+ = \text{N} \times 10^{-p}$$

on additionne le logarithme de N à $-p$

$$\text{exemple : } \text{CH}^+ = 2 \times 10^{-6,8}$$

$$\text{Logarithme } 2 = 0,3$$

$$0,3 + (-6,8) = -6,5 \text{ ou } \text{pH} = 6,5.$$

Pour bien saisir la sensibilité du pH, la plus grande attention doit être apportée à la valeur exponentielle des chiffres. Ainsi, le fait de doubler la concentration en ions H^+ ne produit un abaissement de pH que de 0,3. Pour faire varier le pH d'une unité, il faut décupler la concentration. La moindre variation du pH est très importante: aussi, les méthodes de mesures doivent-elles être d'une grande sensibilité.

CHAPITRE III

Evaluation du pH

a) Mesure potentiométrique

Cette méthode est, sans conteste, la plus précise. On s'en sert, d'ailleurs, pour la vérification des procédés colorimétriques qui seront décrits plus tard.

La méthode électrométrique utilise la formule de Nernst, qui exprime la différence de potentiel entre une électrode métallique et le liquide dans lequel plonge cette électrode.

En effet, si l'on plonge une électrode d'hydrogène dans une solution renfermant des ions H^+ , une force électromotrice se développe entre le point le plus riche, l'électrode, et le moins riche, la solution, en rapport avec le déplacement des ions H^+ , et, par conséquent, proportionnellement à la concentration en ions hydrogène.

Ce n'est pas le lieu d'entreprendre ici la description de l'appareillage électrométrique. Les modèles

d'électrodes varient suivant les auteurs. Pour plus amples renseignements, il suffira de se rapporter au magnifique ouvrage de Clark, où se trouvent décrits, dans le détail, les nombreux appareils du genre.

Le plus souvent, on disposera d'un appareil tout monté, mais on aura toujours à s'occuper de l'électrode au calomel et surtout de l'électrode à hydrogène.

La préparation de l'électrode à hydrogène est assez délicate. Elle comprend, quelle que soit sa forme, un fil de connexion en cuivre soudé à un fil de platine, terminé par une plaque mince de même métal que l'on devra, assez fréquemment, recouvrir de noir de platine.

Pour cela, on se servira de cette lame de platine comme cathode pour électrolyser une solution de chlorure de platine à 1 %. Après formation d'un dépôt très mince, mais uniforme et fortement adhérent, la lame de platine est placée comme cathode dans un bain d'électrolyse d'acide sulfurique à 10 %, de façon à éliminer l'oxygène occlus et à saturer le noir de platine d'hydrogène. L'hydrogène qui sert au barbotage doit être pur. On peut le produire dans un appareil de Kipp avec du zinc et de l'acide sulfurique exempt d'impuretés. On le lave au permanganate pour le dépouiller des traces de souillures.

L'électrode d'hydrogène ainsi préparée doit être lavée à l'eau distillée et l'on devra s'en servir dès que possible, sinon les mesures que l'on obtiendra seront erronées et sans signification.

La mesure de la différence de potentiel (lame d'hydrogène et solution) se fait en comparant l'électrode constituée par la lame de platine et le liquide dans lequel elle baigne à une électrode connue. L'électrode étalon généralement employée est celle au calomel de Coggeshall dont la force électro-motrice est constante et bien caractérisée. On réalise une pile formée de l'électrode à mesurer et de l'électrode au calomel reliées par une solution de chlorure de potassium. La force électro-motrice dans une telle pile est due uniquement à la différence de concentration des ions hydrogène dans les deux compartiments.

La pile réalisée est une pile de concentration. On exprime le pH en fonction de la différence de potentiel aux bornes de la pile. Cette dernière est facile à déterminer par la méthode de compensation de Poggendorf. On maintient avec le potentiomètre l'aiguille du galvanomètre à 0, en opposant, à l'aide d'un rhéostat, le courant fourni par un accumulateur. Le pH d'une solution introduite entre l'électrode d'hydrogène et la solution de chlorure de potassium de l'électrode au calomel se déduira très simplement de la mesure expérimentale en volts de la tension totale E de la chaîne, par la formule :

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2492}{0,05812}$$

Dans les conditions convenables d'expérience, cette détermination est exacte à 0,02 près. Elle sert au contrôle des mesures colorimétriques.

Application de la méthode électrométrique à la mesure de l'acidité des sols

L'avantage de cette méthode, dans le cas particulier de l'étude de l'acidité des sols, est évidemment en premier lieu son exactitude. De plus, elle ne nécessite pas l'emploi de solutions limpides et l'on peut parfaitement se contenter de plonger l'électrode à hydrogène dans les suspensions de sols. La mesure enregistre l'équilibre qui se produit entre la phase solide et la phase dissoute.

Les recherches effectuées sur l'eau qui imprègne le sol lui-même, obtenue par déplacement à l'aide de l'huile de vaseline sous pression, donnent des résultats absolument comparables. On n'enregistre pas de différence entre l'eau retenue par capillarité autour des particules et l'eau d'interposition.

INCONVÉNIENT DE L'ELECTRODE A HYDROGÈNE. — L'électrode à hydrogène ne convient pas à toutes les solutions. Quand elles renferment des composés réductibles par ce gaz, dans les conditions ordinaires de l'expérience, on constate des variations plus ou moins rapides de la tension. C'est le cas, par exemple, des molécules contenant des doubles liaisons halogénées.

Billmann a fait connaître le moyen de tourner cette difficulté par l'emploi d'une électrode à la quinhedrone, produit intermédiaire de la réduction de la quinone en quinhedrone basée sur la réaction réversible :



Cette électrode est formée par une solution acide de quinhedrone dans laquelle plonge une lame de platine. La réaction précédente est réversible, si bien que l'équilibre se rétablit instantanément. Par l'emploi de cette électrode, on évite d'avoir des réactions faussées par des troubles secondaires.

L'électrode à hydrogène a de graves inconvénients pour les liquides renfermant des bicarbonates et de l'acide carbonique en solution, tels que l'eau de mer et les liquides biologiques.

Dans les solutions acides d'un pH inférieur à 5,0, le passage de l'hydrogène est sans grande conséquence; mais, dans les milieux moins acides, le barbotage de l'hydrogène augmente le pH par l'entraînement de CO_2 , et cela, d'autant plus que la solution est plus alcaline.

Enfin nous signalerons « l'erreur saline » que l'on observe quand on fait des déterminations de solutions concentrées d'électrolyte fort. Dans ce cas, l'électromètre enregistre des variations de pH dans le sens d'une augmentation de la concentration en ions H^+ . Cette anomalie enlève aux mesures leur valeur absolue.

b) Méthode colorimétrique

On vient de voir que la mesure de la concentration en ions hydrogène par l'électrométrie nécessite l'emploi d'appareils fort délicats et très coûteux que seuls des laboratoires privilégiés peuvent s'offrir.

Au contraire, l'ionimétrie par la méthode des indicateurs, accessible à tous les chercheurs, est infiniment plus pratique; elle donne des résultats suffisamment exacts dans la plupart des cas. Nous pensons, en effet, avec Bigwood, qu'il n'est pas inutile d'élever une protestation contre certaines assertions, récemment parues, sur la difficulté de la mesure exacte du pH par la méthode colorimétrique risquant de faire naître dans les esprits non avertis l'opinion erronée que, seule, l'électrotitrimétrie fournit des résultats méritant d'être retenus.

En réalité, les deux méthodes sont bonnes pour qui sait s'en servir et la méthode des indicateurs offre une

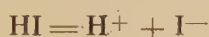
simplicité et une rapidité d'exécution précieuses pour l'étude de nombreuses variations ioniques en biologie, même de faible amplitude.

La méthode colorimétrique à échelle est fondée sur l'emploi d'indicateurs appropriés et de solutions étalons de teneur en ions H^+ bien déterminée. C'est dans cette catégorie que rentre la méthode de Clark et Lubs employée dans nos recherches.

INDICATEURS. — D'après Ostwald, les indicateurs sont des acides ou des bases faibles dont la molécule non dissociée a une autre couleur que celle de ses ions. Hantzsch attribue le changement de couleur à un changement dans la constitution de l'électrolyte et non à sa dissociation.

L'explication d'Ostwald semble plus conforme à la réalité, en relation avec la concentration en ions H^+ .

Kolthoff donne des indicateurs la définition suivante, qui tient à la fois de celles d'Ostwald et de Hantzsch : Les indicateurs sont des acides ou des bases dont les ions ont une autre couleur et une autre constitution que la forme normale. Si l'on admet que l'indicateur est un acide, il se dissocie en solution aqueuse en ses ions; en désignant par HI l'indicateur non dissocié, on pourra traduire le phénomène de dissociation par la formule suivante :



HI est la forme acide et I^- est la forme alcaline.

La teinte de l'indicateur dans la solution est fonction du rapport qui existe entre la forme dissociée et la forme non dissociée et ce rapport est lui-même

sous la dépendance de la concentration en ions H^+ du milieu.

La titrimétrie fait usage depuis fort longtemps des indicateurs en utilisant le moment précis où un changement perceptible de teinte se produit. Ce changement est généralement brusque pour des réactions irréversibles, dans des électrolytes forts. L'ionimétrie utilise les indicateurs dans les limites de leur virage de teintes et elle est surtout fondée sur les changements progressifs de couleur qui se manifestent dans cette zone. Cette propriété est surtout avantageuse pour la mesure des équilibres réversibles des électrolytes faibles.

Le virage des indicateurs ne se produit pas pour un pH fixe. Chacun d'eux possède une zone de virage plus ou moins étendue qui varie généralement entre deux unités de pH. Pour être avantageusement utilisé, l'indicateur doit se dissocier instantanément, posséder des ions de couleur intense et être stable dans les solutions dans lesquelles il est introduit.

De nombreuses listes d'indicateurs ont été données. Celle dont Sørensen fit usage dès 1909, au cours de ses recherches sur les enzymes, est particulièrement bien étudiée.

En 1920, Michaelis et Gyemant donnèrent une autre liste d'indicateurs dérivés du nitrophénol, peu sensibles à l'erreur de sel, ce qui dispense de correction à faire aux mesures, mais pas suffisamment colorés, bien visibles, par conséquent, dans les solutions limpides seulement.

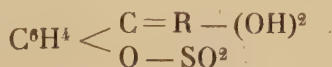
Les indicateurs étudiés par Clark et Lubs sont stables et bien colorés. En voici d'ailleurs la liste :

INDICATEURS DE CLARK ET LUBS

Appellation	PH de la zone de virage	Changement de couleur
bleu de thymol, 1 ^{er} virage (thymol sulfonephtaléine)	1,2 à 2,8	rouge-jaune
bleu de bromophénol (tétrabromophénol sulfonephtaléine)	3,0 à 3,6	jaune-bleu
rouge de méthyle (orthocarboxybenzène azodiméthylamine)	4,4 à 6	rouge-jaune
pourpre de bromocrésol (dibromoorthocrésol sulfonephtaléine)	5,2 à 6,8	jaune-pourpre
bleu de bromothymol (dibromothymol sulfonephtaléine)	6,0 à 7,6	jaune-bleu
rouge de phénol (phénolsulfonephtaléine)	6,8 à 8,4	jaune-rouge
rouge de crésol (orthocrésol sulfonephtaléine)	7,2 à 8,8	jaune-rouge
bleu de thymol, 2 ^e virage	8 à 9,6	jaune-bleu
crésolphtaléine (orthocrésolphtaléine)	8,2 à 9,8	incolore à rouge

Tous ces colorants, sauf le rouge de méthyle, sont des phtaléines. Le bleu de thymol présente un virage tricolore. Il passe au rouge pour un pH = 1,2, au jaune pour un pH = 2,8 et enfin au bleu pour un pH = 9,6.

La formule générale de ces phtaléines sulfonées est la suivante :



dans laquelle le radical R représente un phénol supérieur halogéné.

En général, ces indicateurs présentent une teinte bien déterminée à une certaine concentration d'ions H^+ correspondant au virage acide ou alcalin. Entre ces deux valeurs du pH, existe toute une gamme progressive de teintes dont chacune correspond à une valeur déterminée du pH. C'est seulement entre ces limites, dans la zone « dite utile » que sont employés ces indicateurs.

PRINCIPE DE L'IONIMÉTRIE PAR LA MÉTHODE DES INDICATEURS COLORÉS. — Lorsqu'on ajoute un indicateur approprié à une solution dont on veut déterminer le pH, on obtient une teinte que l'on compare avec celle produite par le même indicateur ajouté à des solutions de pH connues, par étalonnage préalable.

L'ionimétrie, par cette méthode des indicateurs, est donc une mesure de comparaison dont la précision dépendra de l'exactitude de la gamme étalon vérifiée à l'aide de l'électrode à hydrogène.

A défaut de cette vérification, il est possible d'établir des échelles colorimétriques pour chaque indicateur, suffisamment exactes, à l'aide de solutions obtenues à partir de corps très purs et pesés avec la plus grande exactitude. Il existe des solutions étalons avec ou sans tampon. Ces dernières sont presque inutilisables et nous n'en parlerons que pour mettre en évidence l'avantage des solutions tamponnées que nous avons utilisées dans ce travail. Leur préparation est fort longue. Nous nous bornerons, pour leur des-

cription, à renvoyer à l'excellent ouvrage de Clark et aux Notices des Etablissements Poulenc et Khulmann, où elle est donnée avec beaucoup de précision.

SOLUTIONS ÉTALONS NON TAMPONNÉES. — Les solutions titrées, acides ou alcalines, utilisées en titrimétrie, peuvent servir à établir une partie de l'échelle des pH :

Acide chlorhydrique N/1	pH = 0,1
Acide chlorhydrique N/10	pH = 1,07
Acide chlorhydrique N/1000	pH = 3,01
Acide acétique N/1	pH = 2,36
Acide acétique N/10	pH = 2,86
Acide acétique N/1000	pH = 3,86
Eau distillée de conductivité	pH = 7,07
Solution de soude N/1000	pH = 11,12
Solution de soude N/10	pH = 13,07
Solution de soude N/1	pH = 14,07

Ces solutions d'électrolytes forts ne permettent d'obtenir des pH que dans les zones extrêmes de la gamme. Impossible d'obtenir avec ces solutions non tamponnées des pH oscillant autour de la neutralité, car elles enregistrent les moindres influences, telle que l'action de l'alcalinité du verre ou celle de l'acide carbonique de l'air.

ETUDE DE L'EFFET TAMPON. — Pour éviter de tels inconvénients, on réalise des solutions plus stables à l'aide de sels plus ou moins acides appelés par Fernbach et Hubert « sels tampons ». Ce mot a d'ailleurs fait fortune dans la littérature scientifique. Il est tra-

duit en anglais par « buffer », en allemand par « puffer » et en italien par « cuscinetto ». Les solutions tampons amortissent les brusques variations de pH que feraient subir à des liqueurs faiblement acides ou faiblement alcalines l'influence de l'acide carbonique de l'atmosphère ou les impuretés du verre.

L'effet stabilisateur des sels tampons est mis en évidence par l'expérience suivante :

Si à un égal volume de solution neutre de lactate de soude et d'eau distillée, on ajoute strictement la même quantité d'acide lactique, on n'obtiendra pas, ainsi qu'on pourrait le supposer, deux solutions d'égale acidité ionique. La solution contenant le sel neutre qui a fonctionné comme tampon renfermera beaucoup moins d'ions H^+ .

Ce fait est absolument général: lorsqu'on fait des mélanges d'un^e acide faible avec un de ses sels, on obtient une solution dont le pH est parfaitement déterminé par la proportion des deux constituants. La dissociation de cet acide, retardée par la présence de sel neutre, est loin d'atteindre la valeur qu'elle donne dans l'eau distillée seule.

Le sel neutre s'est comporté comme tampon en emmagasinant une partie de la force de l'acide.

On peut chiffrer par une expérience la valeur de l'effet tampon. Soit une solution d'acide chlorhydrique N/1000, dépourvue de tampon, donnant le $pH = 4,0$. Prenons, d'autre part, une moléculegramme d'acide acétique tamponnée par une moléculegramme d'acétate de soude donnant également le $pH = 4,0$. Si, à chacune de ces solutions de même aci-

dité ionique, on ajoute 1/10 de moléculegramme d'acide chlorhydrique, le pH sera fortement modifié dans la première dans laquelle il passera de 4 à 1 et fort peu dans la seconde dont le $\text{pH} = 4,0$ passera à 3,7 seulement.

L'explication de cette différence de comportement est la suivante: l'acide chlorhydrique décompose l'acétate de soude, forme du chlorure de sodium neutre et libère de l'acide acétique :



En fin de compte, tout se passe comme si on avait ajouté du chlorure de sodium neutre et de l'acide acétique dont l'ionisation très faible n'a pu modifier le pH que de 4 à 3,7.

Les liquides biologiques, urine, sang, liquide céphalo-rachidien, sont, de par leur composition, des solutions tampons. Les meilleurs sols sont ceux qui, bien pourvus de sels tampons, se trouvent assurés contre l'acidification.

Une autre notion qui découle des propriétés des solutions tampons, c'est que la dilution n'exerce pas une influence notable sur la valeur de leur pH. Cette propriété est précieuse pour l'examen de liquides biologiques et des extraits de sols qui peuvent ainsi être dilués sans inconvénient.

Van Slyke a exprimé dans la formule suivante la puissance de l'effet tampon :

$$\pi = \frac{dB}{d\text{pH}} \text{ où } dB \text{ représente la quantité de base ajou-}$$

tée exprimée en moléculegramme par litre de solution et dpH l'accroissement correspondant de pH.

CAUSE D'ERREUR DANS LES MESURES COLORIMÉTRIQUES.

— D'après Sørensen, il convient, avant de faire une mesure colorimétrique de pH, de s'assurer que la solution contient une quantité suffisante d'électrolyte. En effet, la nature acide ou basique de l'indicateur peut jouer un rôle dans les solutions peu tamponnées et, par conséquent, influencer la valeur du pH. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on ne peut pas mesurer exactement le pH de l'eau distillée pure avec les indicateurs.

INFLUENCE DES SELS NEUTRES. — Les travaux de Sørensen et Palitzsch ont montré que les sels neutres ont une influence sur la couleur des indicateurs. La teinte des indicateurs acides est décalée vers la région alcaline et celle des indicateurs basiques vers la région acide. L'erreur saline est proportionnelle à la concentration du sel, mais la correction à effectuer peut être négligée, si celle-ci ne dépasse pas 20 %. On peut réduire l'erreur de sel au minimum, en donnant à la solution tampon une salinité égale à celle que l'on étudie.

INFLUENCE DES MATIÈRES PROTÉIQUES. — Les déterminations colorimétriques de pH deviennent difficiles et presque impossibles en présence de matières protéiques. Leur caractère amphotère rend ces substances capables de se combiner aux colorants acides ou basiques. La plupart des colorants azoïques sont inutilisables. Il en est de même pour le rouge Congo. Mais

les phtaléines et le rouge de méthyle donnent, fort heureusement, de bons résultats en présence des produits de dégradation des matières protéiques.

Lorsqu'on devra appliquer les procédés colorimétriques à des substances dont on ignore l'influence sur la couleur des indicateurs, comme aux colloïdes organiques, il sera prudent de comparer les résultats enregistrés avec ceux que donnent l'électrode à hydrogène. On devra toujours considérer la méthode potentiométrique comme le procédé de base sur lequel s'appuient les autres.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — Une cause d'incertitude dans la détermination du pH tient à la température. La chaleur augmente le degré de dissociation des solutions et, par suite, leur concentration en ions hydrogène. Il importe donc que les solutions que l'on compare soient en équilibre de température. Pratiquement, les erreurs de température sont assez faibles.

OBSERVATION AU SUJET DE L'EMPLOI DES SULFONEPHTALÉINES. — Il est plus facile d'observer les variations de teintes au début de la zone acide que dans la zone alcaline où la teinte est rapidement très prononcée.

La quantité de lumière absorbée influe sur la couleur des sulfonephtaléines. Ceci est dû au dichromatisme que présentent les colorants, surtout le bleu de bromophénol et le pourpre de bromocrésol. Sous une petite épaisseur, ils ont une couleur bleue, et une couleur rouge dans le cas contraire. Clark explique le phénomène par la prédominance des bandes d'absorption dans le jaune et dans le vert, en solutions alcalines.

Ceci est très important quand on fait usage des sulfonephtaléines dans les milieux troubles comme les liquides biolo-

giques, les cultures de bactéries et parfois certaines solutions de sols se clarifiant mal, même par filtration. En examinant une épaisse couche de liquide, il n'y a qu'une partie de la lumière traversant cette couche qui arrivera jusqu'à l'œil de l'observateur. La plus grande partie provient de la réflexion latérale de la lumière par les grains et donne dans ce cas une couleur bleue. Il n'est pas possible de remédier à cet inconvénient avec des solutions tampons. On devra opérer sur une épaisseur moindre de liquide, mais au détriment de l'exactitude.

On observe parfois que les sulfonephtaléines donnent avec certaines solutions des couleurs qui diffèrent assez nettement de celles des tampons auxquelles on les compare. Cela tient à ce que les solutions ont un coefficient de transparence pour une des radiations absorbées différent de celui du mélange tampon et alors les couleurs ne sont plus comparables.

Ce sont tout autant de particularités dont il faudra tenir compte dans l'emploi des indicateurs colorés.

ECHELLES COLORIMÉTRIQUES INALTÉRABLES. — Pour obvier à ces inconvénients, Michaelis a établi des gammes à l'aide de solutions stables de chromate et de bichromate de potasse, étalonnées à l'aide des indicateurs de la série du dinitrophénol.

Kolthoff utilise des solutions mixtes de perchlorure de fer et d'azotate de cobalt.

Plus récemment, Bruère a mis au point une échelle colorimétrique stable pour la mesure des pH couvrant l'échelle de 4,4 à 8,4.

La fraction de l'échelle au bleu de bromothymol (6 à 7,6) peut être réalisée à l'aide des solutions stables suivantes :

A. — *Solution cobaltique de bichromate de potassium :*

Solution au $1/5$ d'azotate de cobalt: 2 c/c ;

Solution à 0,3 pour 1000 de bichromate de potassium : 98 c/c.

Cette solution correspond au tube de l'échelle de Clark et Lubs ayant $\text{pH} = 6,0$.

B. — Solution cobaltique de sulfate de cuivre :

Solution au 1/5 d'azotate de cobalt : 5 c/c ;

Solution au 1/10 de sulfate de cuivre : 95 c/c.

Cette solution correspond au pH 7,6. Les teintes intermédiaires sont obtenues par les mélanges suivants :

Echelle correspondant au bleu de Bromothymol

Indice pH	6,0	6,2	6,4	6,6	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6
Solution (A jaune).	8	7	6	5	4	3	2	1	0
en volume (B bleu).	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Pour l'obtention des échelles correspondant au rouge de méthyle et au rouge de phénol, on prépare les deux solutions suivantes dont les teintes correspondent aux limites de virage utile de chaque indicateur.

C. — Solution acétique de chlorure de cobalt :

Solution au 1/10 de chlorure de cobalt : 26 c/c ;

Acide acétique pur : 74 c/c.

Mélanger et filtrer.

La coloration rose obtenue correspond à pH 4,4 avec le rouge de méthyle, à pH 8,4 avec le rouge de phénol.

D. — *Solution cobaltique de bichromate de potassium :*

Solution au 1/10 de chlorure de cobalt : 4 c/c. ;

Solution à 0,03 % de bichromate de potassium :
96 c/c.

La coloration jaune obtenue correspond à pH 6,0, avec le rouge de méthyle, et à pH 6,8, avec le rouge de phénol.

Les deux tableaux suivants donnent la composition des teintes intermédiaires :

Echelle correspondant au rouge de méthyle

Indice de pH	4,4	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6
Solution (C/rose) . . .	8	7	6	5	4	3	2	1	0
en c/c (D/jaune) . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Echelle correspondant au rouge de phénol

Indice de pH	6,8	7,0	7,2	7,4	7,6	7,8	8,0	8,2	8,4
Solution (C/rose) . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8
en c/c (D/jaune) . . .	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Exécution d'une mesure de pH

MÉTHODE DE LA FOURCHETTE. — Cette méthode a pour but de situer, à une demi-unité près, la région de l'échelle de pH dans laquelle se trouve la solution à examiner. Ce résultat est facile à atteindre, en connaissant le point de virage des indicateurs. A titre d'exemple, supposons qu'une solution donne avec le rouge de méthyle et le bleu de bromophénol une tein-

te jaune, cela indique que le pH se situe sensiblement entre les deux indicateurs, c'est-à-dire aux alentours de pH 6.

La mesure exacte du pH sera donnée par le pourpre de bromo-crésol dont la zone de virage utile est précisément à ce point.

PROCÉDÉ UTILISANT LA CARTE COLORÉE DE CLARK. — Clark a fait éditer une carte donnant toutes les gammes de teintes de chaque indicateur avec les pH correspondants. On compare les teintes obtenues par l'addition d'une quantité convenable d'indicateurs aux solutions à étudier, avec celles de l'échelle de Clark.

Pour tirer parti, en campagne, ou dans le cas où l'on ne dispose que d'une très faible quantité de solutions à examiner, de l'excellente carte de Clark, nous avons imaginé le procédé suivant :

Dans un bloc de paraffine, nous avons creusé une petite cavité cylindrique à fond plat; dans cette cavité, nous introduisons une rondelle de papier filtre Durieux. Pour prendre le pH, nous mouillons le papier avec 2 gouttes du liquide à examiner et nous ajoutons ensuite, la quantité d'indicateur nécessaire, contenue dans un flacon compte-gouttes. De cette façon, on compare, non pas une teinte sur papier avec la teinte d'un liquide contenu dans un tube à essai, mais 2 teintes fixées sur papier.

MÉTHODE DES MÉLANGES TAMPONS. — La méthode à la fourchette est un procédé de première approximation. On ne peut pas davantage tenir pour rigoureux

les résultats obtenus avec la carte de Clark. Lorsqu'on veut obtenir un pH avec une grande précision, il faut avoir recours aux solutions étalons.

Connaissant le pH approximatif et les solutions tampons à utiliser, on opère de la façon suivante :

A 10 c/c de la solution à étudier, on ajoute 0 c/c 5 de solution d'indicateur et on opère de même pour la solution tampon. On prendra la précaution de s'assurer que tous les tubes utilisés sont du même calibre et on cherchera la position de l'échelle où le tube contenant la solution à examiner peut s'intercaler en raison de la similitude de teinte.

Si le liquide à examiner n'est pas absolument incolore, il est très avantageux d'amener la solution témoin à la même teinte, à l'aide d'un indicateur quelconque, pourvu qu'il ne subisse pas un virage dans la zone du pH à étudier. Aux environs de $\text{pH} = 7,0$, on pourrait se servir de méthylorange pour obtenir la couleur rouge brun. Sørensen a fait connaître une liste de colorants utilisables dans beaucoup de cas :

- a) Brun Bismarck à 0,2/1000,
- b) Hélianthine : 0,10 dans 800 c/c d'alcool à 200 c/c d'eau,
- c) Tropéoline : 0,2 pour 1000 d'eau,
- d) Violet de méthyle : 0,2 pour 1 litre d'eau,
- e) Bleu de méthylène : 0,1 pour 1 litre d'eau,
- f) Safranine : 0,1 pour 1 litre d'eau.

Dans le cas des solutions troubles, on obtient un étalon de même opacité, en se servant d'une suspension de sulfate de baryum fraîchement obtenue ou de talc.

Henderson conseille de très fortes dilutions pour les solutions colorées. Il en résulte une modification de la constance de dissociation et des mesures erronées.

La détermination de pH dans les solutions troubles ou colorées n'est pas facile. Il est préférable de se servir, dans

ce cas, des indicateurs dont la teinte de virage utilisée diffère de celle de la solution.

Le procédé détourné qui consiste à extraire l'indicateur, avec un solvant non miscible à l'eau tel que l'éther, peut être parfois utilisé. On compare le colorant extrait à celui obtenu de façon identique d'un tube témoin.

COMPARATEURS.— Walpole a imaginé un petit appareil comparateur constitué par un bloc de bois portant 2 rangées de trous et de fenêtres, ce qui permet de tenir compte par superposition de teintes, de la couleur du liquide examiné.

Le comparateur de Guillaumin utilise le même principe. Grâce à l'emploi d'un écran sélectionneur et de la lumière artificielle, on peut corriger le dichroïsme de certains indicateurs.

c) Microméthodes colorimétriques de mesure du pH

On a souvent intérêt à déterminer le pH de très petites quantités de solutions, comme dans l'étude des relations réciproques entre le pH intracellulaire, le pH du milieu et le pH des différentes sécrétions de la cellule. Les procédés qui consistent à travailler sur le suc de pression furent les premiers utilisés, avec l'introduction intravitale de quelques indicateurs.

Clark mentionne la microméthode de Felton qui consiste à juxtaposer, puis à fusionner une goutte d'indicateur avec une goutte de liquide à examiner sur une soucoupe de porcelaine biscuitée. On ne sau-

rait ainsi obtenir des résultats bien précis. La solution perd ou gagne des gaz au contact de l'atmosphère et, en outre, il faudrait déterminer rigoureusement les quantités de solution et d'indicateur à mettre en présence.

Dans le même but, Kolthoff et Haas ont utilisé des papiers réactifs imbibés d'indicateurs. Ici encore l'inconvénient dû à l'acide carbonique persiste, et, à cette cause d'erreur, vient s'ajouter celle de l'absorption des indicateurs par le papier.

Mlle Irvin aspire le suc cellulaire dans un tube capillaire pour le rejeter sur une lame en verre et le mélanger dans la proportion de 9 parties de liquide pour une partie d'indicateur.

L'étalement en mince couche liquide ne nous paraît pas favorable à l'examen des teintes, surtout dans la zone utile des colorants.

Au moment de l'impression de notre travail, nous avons eu connaissance d'une microméthode vraiment scientifique de détermination du pH, mise au point par Walther et Mlle Ulrich (1). Le principe de la méthode est le suivant :

A l'aide d'une loupe montée sur statif, on examine, en profondeur, l'intensité de teinte prise par le mélange d'indicateur et de solution contenus dans des tubes capillaires bien calibrés, ouverts aux deux extrémités et immergés dans une cuve remplie d'huile de vaseline. La capillarité empêche le liquide de s'extravaser et l'huile de vaseline facilite l'examen optique en supprimant toute réflexion de lumière.

Le point principal de ce procédé est le dosage exact de la proportion de la solution à examiner et de l'indicateur et aussi leur mélange. Pour atteindre ce but, les auteurs se ser-

(1) WALTER et Mlle ULRICH. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, novembre 1926.

vent d'une micropipette portant 2 divisions dont la première correspondant au 10^e du volume total jaugé. Cette micropipette possède une vis micrométrique. On commence par remplir la partie effilée de mercure puis on absorbe de l'indicateur jusqu'à la première division et on complète, ensuite, au volume total, avec la solution à étudier. En rejetant une fraction de goutte sur une lame de verre et en l'absorbant ensuite, le mélange se fait parfaitement, grâce au mouvement moléculaire.

Enfin on introduit le mélange ainsi préparé dans des fragments de tubes capillaires et on fait la détermination du pH à l'aide de microgammes.

En somme, grâce à un outillage et à des manipulations bien étudiées, cette microméthode nous paraît rigoureuse, scientifique et susceptible de rendre de précieux services dans les recherches phytophysiologiques, microbiologiques, etc...

Application de la colorimétrie à la détermination de la réaction du sol

La méthode colorimétrique, d'un emploi fréquent en biologie, a passé également dans le domaine de la pédologie. De 1916 à 1920, Gillespie a fait un grand nombre de mesures avec contrôle électrométrique, en se servant des indicateurs de Clark. Il n'a pas noté de différence supérieure à 0,2.

En ce qui concerne les sols, Demolon propose la classification suivante :

pH au-dessus de 8,0.....	alcalinité franche
— de 8 à 7.....	— légère
— de 7 à 6.....	acidité légère
— de 6 à 5.....	— franche
— de 5 à 4.....	— forte
— au-dessous de 4	— exceptionnelle

Afin d'éviter l'écueil des solutions troubles que donnent les sols décalcifiés, Demolon conseille d'employer dans les essais qualitatifs, au lieu d'eau distillée, une solution à 0,50 % de chlorure de potassium. Grâce à la présence d'une petite quantité de sels neutres, l'argile floccule facilement et les solutions de sols ainsi obtenues, par décantation ou après filtration, sont très claires. Malheureusement, on constate toujours un déplacement de pH, par accroissement d'acidité. Le fait est surtout accusé autour de la zone neutre.

Pour des mesures exactes, Vincent opère de la façon suivante :

4 gr. de terre sont ajoutés à 100 c/c d'eau. On mélange par agitation prolongée. Sans filtrer, on ajoute 10 gouttes d'indicateur et on mélange doucement. On attend pour faire la lecture que la zone supérieure de la colonne liquide soit suffisamment clarifiée. L'emploi du comparateur s'impose.

L'avantage de la méthode, c'est de laisser le liquide au contact de la phase solide avec laquelle il est en équilibre; mais on peut redouter une absorption de colorants qui se traduirait par un défaut de précision dans les mesures.

Gillepsie opère sur le liquide obtenu par centrifugation d'un mélange de sol et d'eau distillée, évitant ainsi l'emploi de papier filtre.

TECHNIQUE EMPLOYÉE. — 10 grs de terre séchée et privée, par tamisage, des débris organiques : cellulose, brindilles, racines, etc... et des parties minérales grossières, sont introduits dans un verre à pied avec 50 c/c d'eau redistillée. A l'aide d'un agitateur ganté de caoutchouc, on agite soigneusement, à 3 reprises, pendant une 1/2 minute. On laisse reposer et on passe sur filtre Durieux plissé, de 9 c/m de diamètre. Les filtres ordinaires altèrent le pH en l'abaissant d'une demi-unité; les filtres Durieux sont sans action.

C'est une vérification que nous avons réalisée de la façon suivante :

Deux solutions tampons de $\text{pH} = 7$ ont été passées à plusieurs reprises, la première sur filtre Durioux, et la deuxième sur filtre ordinaire. Après addition de la quantité voulue d'indicateur, on les a comparées au tube étalon, de $\text{pH} 7,0$. Seule, la solution ayant filtré sur papier ordinaire a vu sa réaction modifiée dans le sens de l'acidité.

Il arrive que les solutions de sols argileux ne passent pas claires à la première filtration; il suffit de laisser la solution se décanter partiellement dans le verre et de repasser les premières portions sur le filtre pour avoir des solutions tout à fait limpides.

Après avoir situé approximativement le pH , sur quelques centimètres de liquide, par la méthode de la fourchette, on fera, selon la règle, la détermination du pH . Pour cela, on mesure exactement 10 cm^3 de solution de sol dans un tube à essai bien propre et de calibre correspondant à ceux des gammes. On ajoute, ensuite, $0 \text{ cm}^3 5$ d'indicateur utile, et après agitation, on compare avec les tubes de l'échelle de Clark.

Auteurs spécialement consultés pour l'étude des méthodes ionimétriques

- AUGER E. — *Conférence, Bull. Soc. Chim.*, 1921, 4^e s., 29, p. 329.
BARBAUDY. — *Revue Générale des Sciences*, 1925.
CLARK W. M. — The determination of hydrogen ions (*Williams and Wilking Cie*, Baltimore, U. S. A.).
DOURIS. — *Bulletin des Sciences pharmacologiques*, 1923.
FABRE. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1922.
GUILLAUMIN. — *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1922.

- KOLTHOFF. — Emploi des indicateurs colorés (Gauthier Villars, 1926).
- LASSIEUR. — *Conférence Bull. Soc. Chim.*, p. 827, 1922.
- LEGENDRE. — La concentration en ions H^+ de l'eau de mer (*Les Presses Universitaires de France*).
- MICHAELIS. — Die Wasserstoffionen konzentration (Springer Edit., Berlin, 1922).
- PONSELLE. — *Bull. I. P.*, 30 septembre 1920, p. 600.
- REISS. — Le pH intérieur cellulaire (*Les Presses Universitaires de France*, 1926).
- VIGNERON. — *Conférence Annales de Chimie analytique et de Chimie appliquée*, 1922.
-

CHAPITRE IV

Acidité du sol

Facteurs qui contribuent à sa formation

Conséquences pratiques

En agriculture, les faits sont comme des grains de sable qui sont emportés par le vent, mais les principes sont ces mêmes faits cimentés comme un roc.

LIEBIG.

On connaît des sols acides. La propriété de l'acidité est d'une grande importance pratique, car, à en croire certains auteurs, aucune production rémunératrice ne serait possible sur les terres acides. De semblables affirmations sont, évidemment, exagérées. Ce qu'il y a de certain, c'est que la plupart des grandes cultures prospèrent davantage dans des sols neutres ou à peine acides. Cependant, certaines plantes agricoles : avoine, seigle, sarrazin, navet, rutabaga, trèfle incarnat et raygrass s'accommodent de sols faiblement pourvus de chaux.

Nous allons examiner la nature de l'acidité du sol, son origine, son influence sur les conditions biologiques des plantes et les conséquences qui en découlent.

NATURE DE L'ACIDITÉ DU SOL. — Envisagé dans ses rapports avec la croissance des plantes, le sol peut être acide de deux façons, grâce à la présence d'acides en liberté, ou, en l'absence d'acides libres, lorsqu'il y a insuffisance de matière basique. La décomposition de la matière organique, dans de mauvaises conditions d'aération, donne souvent lieu à la formation de quantités considérables d'acides organiques.

Vincent, se plaçant à un point de vue très général, pense que l'acidité est due à des composés peu solubles. Il arrive à cette opinion en considérant que toutes les eaux qui circulent dans nos terrains granitiques sont alcalines ou, très rarement, neutres. Il établit la réaction des eaux ayant circulé dans les terrains les plus variés, en se servant comme réactif de lacmoïde sensibilisé sur lequel l'acide carbonique est sans action et d'acide sulfurique très étendu. Tous les résultats obtenus, en des saisons diverses, confirment, ou la neutralité, ou l'alcalinité des eaux, même pour celles des marais assez chargées, d'habitude, en matières organiques.

ACIDITÉ POSITIVE. — La formation d'acides organiques, pour cause d'insuffisance d'aération, se rencontre fréquemment dans des sols fumés ou dans d'au-

tres sols riches en matières organiques, très humides ou pauvres en calcaire. De telles conditions favorisent l'acidité, mais lorsque le sol est bien drainé, l'acidité disparaît sous l'influence d'une meilleure aération.

Après l'enfouissement d'engrais verts, le sol s'acidifie, au fur et à mesure de la décomposition de la matière organique. L'acidité qui prend ainsi naissance et qui reste à l'état libre est ce que Lyon, Fippin et Buckman appellent l'acidité positive.

Il est à supposer que les sols dans lesquels il existe des acides en liberté sont plutôt déficients en matières basiques ou que, s'il existe des bases, elles se trouvent si fortement combinées, que la faible quantité d'acide organique est incapable de les décomposer pour donner des sels.

Plummer a démontré que l'acide « dihydroxystéarique », ajouté à un sol acide, produit un effet nettement fâcheux pour les céréales. Ce même acide ajouté au sol, préalablement chaulé, devient inoffensif. Ceci prouve que le dommage causé à la terre, par l'addition de cette substance, se produit en l'absence de calcaire, parce que la fonction acide n'est pas saturée.

ACIDITÉ NÉGATIVE. — Un sol manquant de substances basiques, sans contenir, cependant, d'acides solubles libres, peut devenir acide sous l'influence de la végétation. Le sol, dans ce cas, pourra retirer un grand profit de l'apport de calcaire, bien qu'il n'accuse pas de réaction acide à la plupart des indica-

teurs ordinaires employés pour cet usage. Ce cas est celui de l'acidité négative.

En effet, strictement parlant, il n'y a pas d'acidité dans ce cas. L'acidité négative n'a pas d'effet immédiat sur les plantes, mais un effet indirect, dû à l'absence de bases. Les sols classés dans cette catégorie ont toujours un grand coefficient d'absorption pour la chaux et les autres bases, avant de présenter une réaction nettement alcaline. La formation de carbonate de chaux dans le sol dépendra de l'équilibre qui s'établira entre la base et les substances absorbantes. C'est pourquoi un sol richement pourvu d'argile et de matières absorbantes exigera plus de base pour la formation de bicarbonate de chaux que tout autre sol moins riche en ces substances. Par conséquent, pour une même teneur de base, le premier sol exige une plus grande addition de calcaire que le second pour la neutralisation de l'acidité. Cela revient à dire que les terrains lourds demandent plus de chaux que les terrains légers pour amener la réaction à l'état neutre.

Lors même qu'un sol n'a pas sa capacité d'absorption satisfaite pour les bases, il se forme, quand même, toujours un peu de carbonate de chaux, ainsi qu'on le constate par l'entraînement de bicarbonate de calcium dans les eaux de drainage des sols acides. Aussi, n'est-il pas inutile d'insister sur les inconvénients de la présence de calcaire en quantité insuffisante dans le sol constituant ce que l'on appelle l'acidité négative.

Formation des sols acides

L'acidification des sols a des causes multiples parmi lesquelles on peut citer :

a) L'entraînement du calcium et des autres bases par l'eau de drainage.

b) L'exportation des bases par les plantes;

b) La pratique des fumures par des engrais verts;

d) L'action des fertilisants;

e) La présence des bases échangeables.

Nous envisagerons, ensuite, l'influence de l'acidité du sol :

a) Sur le développement des bactéries et, principalement, sur celui de l'azotobacter;

b) Sur l'évolution de certaines maladies des plantes.

Enfin, après avoir décrit le pouvoir tampon, le rôle du calcaire, nous examinerons les relations des plantes avec le sol.

L'ENTRAÎNEMENT DES BASES PAR LE DRAINAGE EST UNE CAUSE D'ACIDITÉ. — La cause la plus importante de la formation de l'acidité des sols est, sans contredit, l'entraînement des bases par les eaux de drainage. Les bases sont emportées, en grande partie, sous forme de bicarbonates provenant de la décomposition des silicates et de quelques autres matières colloïdales.

Les sols, privés de calcaire par le lessivage des pluies, voient leur pH s'abaisser assez rapidement. Il se produit également dans les sols incultes une grande déperdition, non retenue par le pouvoir absorbant du sol, qui est, lui aussi, enlevé par les eaux de drainage.

Comme la décomposition de la matière organique dans le sol est toujours accompagnée de formation d'acide carbonique ou d'acide nitrique, et que cette décomposition se poursuit graduellement, sauf à l'occasion de trop grands abaissements de température, la déperdition de calcium est presque d'une régulière continuité.

Le résultat que l'on peut prévoir est que le calcaire est plus abondant dans les couches profondes du sol qu'à sa surface. C'est, d'ailleurs, ce que démontrent les dosages que nous avons effectués, à différents endroits de la région de Sainte-Foy.

Voici les plus typiques :

1° Dans notre jardin.....	7 %	13 %
(partie nord)		
2° Dans notre jardin.....	8,25 %	12,50 %
(partie sud)		
3° Chemin de l'Hormet...	1,10 %	8,40 %
(près du jeu de tennis)		
4° En bordure du champ de tir	5,75 %	9,20 %

Mais, par contre, le drainage a l'avantage d'aérer les sols où les fermentations anaérobies créeraient des conditions favorables à la formation de l'acidité. En développant le pouvoir oxydant du sol, le drainage contribuera à maintenir la réaction à un taux favorable au voisinage de pH 7,0.

Tel est également l'avis de Livingstone, pour qui les sols toxiques ont grand avantage à être drainés et largement aérés pour leur assainissement.

EXPORTATION DES BASES PAR LES PLANTES. — Les plantes enlèvent au sol beaucoup plus de bases que d'acides, ce qui a pour conséquence immédiate d'abaisser le pH. Ce fait est démontré par les nombreuses analyses effectuées sur les cendres des végétaux, composées en majeure partie par de la chaux, de la potasse et de la magnésie. Ces éléments, toutefois, font intégralement retour au sol, dans le cas des engrais verts, mais, en revanche, le fumier ne restitue qu'imparfaitement les bases existantes dans le fourrage.

Les dosages de calcaire que nous avons faits, en maints endroits de la région lyonnaise, démontrent très nettement qu'il a été exporté, au cours des âges, par la végétation. Tout le sous-sol des formations quaternaires est richement pourvu de carbonate de chaux, alors que la terre végétale en renferme beaucoup moins ou, parfois, en est complètement dépourvue.

INFLUENCE DES ENGRAIS VERTS SUR L'ACIDITÉ DU SOL. — On désigne sous le nom d'engrais verts des matières végétales enfouies directement dans le sol, sans qu'elles aient servi à l'alimentation du bétail. L'agriculteur peut enfouir soit des végétaux produits sur le domaine, soit des plantes apportées du dehors, comme les varechs, les bruyères, etc...

Les Romains connaissaient déjà les engrais verts et conseillaient la culture du lupin blanc. Les terres siliceuses de l'Allemagne du Nord ont vu leur culture nettement transformée par les engrais verts et notamment par ce même lupin blanc, la « plante d'or des sables » importée d'Italie depuis un siècle environ.

Les engrais verts produisant une réaction acide, à moins de chaulage, on ne confiera au sol que des récoltes favorisées par cette réaction, comme la pomme de terre, le seigle, etc...

Si la restitution de la récolte à la terre qui l'a portée ne cause pas de perte de calcium par exportation, il en résulte, par contre, la formation et la mise en liberté d'acides organiques. Le délavage du sol produit, selon Salisbury, l'élimination des bases, mais les matières organiques restent absorbées à la surface. Il se produit, relativement à celles-ci, un accroissement graduel de la concentration en ions hydrogène, qui atteint son maximum dans les couches superficielles de la terre.

Coville a déterminé l'acidité de quelques engrais verts en fonction du calcaire nécessaire pour leur neutralisation. Il constate, par exemple, que pour 2 tonnes 1/2 de luzerne, il fallait 267 livres de calcaire.

A mesure que la décomposition avance, les acides sont oxydés et les matières basiques devenues libres se combinent dans une large proportion avec l'humus du sol qui retient d'ailleurs la potasse et la soude beaucoup plus fortement que la chaux.

Burgess est d'avis que l'engrais vert, formé de plantes autres que les légumineuses, diminue légèrement l'acidité; mais que celui qui est formé avec les plantes de cette famille l'augmente, au contraire, notablement. Il est permis de croire que l'abaissement du pH est attribuable, dans ce cas, à la nitrification des composés azotés dont les légumineuses sont richement pourvues.

Il convient de noter ici les intéressantes expériences de A. Lumière sur la toxicité des macérations de feuilles mortes (marronniers, platanes, arbres fruitiers), pour la germination des graines.

L'action de ces substances stérilisantes est encore accrue par l'acidité des débris organiques de toute sorte et, en particulier, des feuilles. En période végétative, nous avons trouvé pour le pH des feuilles de pêcher 5,2 et 4,5 pour celui des feuilles de pomme de terre.

A cette acidité naturelle vient s'ajouter celle produite par la fermentation du xylose. Fred, Peterson et Davenport ont constaté que certaines bactéries contenues dans la choucroute, le fumier et même le sol, sont capables de faire fermenter le xylose. Ces bactéries supportent des variations assez grandes de la réaction du milieu, qui peuvent osciller entre pH 3,0 et 8,6. Les principaux produits de fermentation sont : l'acide acétique et l'acide lactique, dans la proportion de 43 % du premier et de 57 % du second.

Malgré ces inconvénients, il importe de maintenir la matière organique dans le sol dont elle assure la structure grumeleuse. Elle est, en outre, nécessaire pour le développement des infiniment petits et en particulier de l'azotobacter. Cependant, la matière cellulosique, pour être profitable à la terre, devra rétrograder le plus rapidement possible à l'état de matière humique. En pareil cas, le calcaire produira les plus heureux résultats grâce à ses propriétés neutralisantes, antitoxiques, et à son pouvoir de favoriser le développement microbien aérobie.

ACTION DES FERTILISANTS SUR L'ACIDITÉ DU SOL. —

Les engrais chimiques sont généralement des composés bien définis, susceptibles de réagir facilement au sein du sol et d'y apporter des modifications physiques ou chimiques qu'il importe de connaître.

En dehors de ces changements presque immédiats, il y a ceux qui se produisent, à longue échéance, par suite du déséquilibre causé sous l'influence de la végétation qui absorbe de préférence le cation à l'anion, ou réciproquement.

L'étude des engrais chimiques, dont le prix est généralement très élevé, s'impose, de toute évidence, afin de les appliquer judicieusement aux sols et aux cultures où ils produiront le meilleur résultat.

Beaucoup d'agronomes ont démontré que l'usage continu du sulfate de potasse et du sulfate d'ammoniaque, comme engrais, peut provoquer l'acidité du sol.

Atkins a constaté que ces engrais abaissent le pH de la terre, même en présence des limons calcaires.

L'emploi des nitrites dans les sols acides est fortement déconseillé par Robinson, à cause de la perte d'azote qui s'ensuit.

L'urée est un excellent engrais. Brioux a étudié son action sur le sol. Hydratée par l'action microbienne, l'urée se transforme en carbonate d'ammoniaque, élevant temporairement le pH du sol :



La nitrification qui suit détermine l'action acidifiante, comme dans le cas des autres engrais ammoniacaux. Cela résulte de la détermination du pH qui se trouve être au voisinage de 5,0.

L'action de l'héxaméthylène tétramine ou urotropine sur la végétation a été étudiée par Blanck et Geilman; les expériences ont porté sur l'avoine, la moutarde, la betterave fourragère. Ils ont constaté que l'urotropine est une substance acidifiante et qu'elle est une source d'azote aussi efficace pour la nutrition des plantes supérieures que le sulfate d'ammoniaque qui est un engrais si apprécié.

Stéphenson constate que les sels acides et les silicates acides qui se rencontrent dans certains engrais et correctifs minéraux exercent certainement une action acidifiante. Il est intéressant de noter que certains sels neutres se comportent de même. Le sulfate d'ammoniaque est le prototype des engrais physiologiquement acides parce que, grâce à l'assimilation du radical basico-organique, le radical acido-minéral reste.

Burgess a étudié l'influence des engrais chimiques sur la modification du pH. Il démontre que les scories de déphosphoration, les engrais d'os et les déchets de phosphates minéraux, tendent tous à élever le pH du sol, en comparaison des parcelles privées de ces mêmes éléments de fumures. Le guano de poisson, le nitrate de soude, diminuent nettement l'acidité du terrain, tandis que la poudre de corne, le sang desséché, les déchets d'abattoir l'accroissent légèrement et d'une façon continue.

Hudwig et Meyer recommandent de ne jamais employer d'engrais acidifiants dans les terrains acides. Dans ces sols, le nitrate de soude donnera de bons résultats, sauf avec la pomme de terre.

Les superphosphates, comme le sulfate d'ammoniaque, ont des effets acidifiants. L'azotate d'ammoniaque se comporte de la même façon. Ce dernier est, en effet, dans certaines conditions, un engrais physiologiquement acide. L'analyse montre que les plantes préfèrent, dans l'azotate d'ammoniaque, le cation à l'anion, même en présence d'un milieu faiblement acide.

Les sels de fer sont parfois utilisés comme engrais. Pratolongo fait observer que l'oxydation et la réduction des composés du fer sont intimément liés à la réaction du sol. L'hydrate ferreux est une base énergétique; l'hydrate ferrique n'a, pour ainsi dire, pas de propriétés basiques. L'oxydation de l'hydrate ferreux en hydrate ferrique produit le même effet qu'une soustraction d'alcali au terrain. Pour la même raison, la réduction de l'hydrate ferrique produira une désacidification du sol.

Un terrain désacidifié de cette manière ne cessera pas d'être stérile pour les cultures, car la facilité de réduction présentée par un sol est encore une cause de stérilité plus grande. L'acidité existe en puissance sous la forme d'hydrate de protoxyde de fer; elle réapparaît, dès que l'oxygène a reformé de l'hydrate ferrique.

Blair et Prince étudient la variation de l'assimilation de l'azote nitrique sous l'influence du pH. Leurs

conclusions sont les suivantes : les mesures de concentration en ions hydrogène, sur des échantillons de sols prélevés à intervalle de deux semaines pendant cinq mois, ne manifestèrent que de faibles variations pour un traitement donné d'engrais chimiques. A la suite d'une même application d'engrais, la variation du pH fut beaucoup moindre que dans la partie chaulée. Les pH les plus bas correspondent aux lots de terre ayant reçu du sulfate d'ammoniaque.

Le traitement des phosphates naturels, pour les amener à un meilleur degré de solubilité, coûte fort cher. Il serait avantageux de pouvoir utiliser les phosphates naturels tels quels, dans les sols acides, ou en association avec les engrais physiologiquement acides, comme le sulfate d'ammoniaque ou le soufre, ou encore le soufre bactériisé de Lipman.

Des essais de culture, faits par Robertson, ont démontré que les superphosphates ne stimulent pas le développement du trèfle, comme le font les scories basiques dont l'action sur le développement et l'amélioration des qualités des graminées est bien plus favorable.

L'assimilabilité comparée des engrais phosphatés a été envisagée par Demolon. Il estime que les phosphates finement moulus sont beaucoup plus actifs. L'acide carbonique de l'atmosphère et celui produit par les racines des plantes qu'il compare à un appareil générateur continu, ont un effet solubilisant considérable.

L'influence de la variation d'acidité causée par certains engrais sur les cultures a été suivie par Kappen.

Il constate que l'orge, le pois, le haricot, le trèfle, la luzerne, la moutarde, le colza sont très sensibles aux moindres réactions acides, mais que l'avoine, le maïs, la pomme de terre, le seigle, le sont beaucoup moins.

A titre d'exemple, le rendement pour l'orge passe de 4,33, avec engrais simple, à 13,62 quand l'engrais est additionné de calcaire. Le rendement est beaucoup moins accusé pour l'avoine; il passe de 16,11 avec engrais simple, à 20,39 dans le cas d'engrais calcaire.

Dans la culture des céréales, on ne doit employer, d'après Miliar, que des engrais physiologiquement acides, comme le sulfate d'ammoniaque et jamais du nitrate de soude, si l'on veut favoriser l'abaissement du pH et l'utilisation de l'acide phosphorique par une solubilisation plus facile.

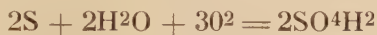
La chaux ne doit jamais être employée directement pour les céréales; même pour la récolte qui précède, elle doit être employée en quantité modérée parce qu'elle empêche, comme le nitrate de soude, l'utilisation des phosphates par suite d'une élévation du pH.

Les engrais commerciaux apportent des substances non utilisables par les végétaux et leur accumulation dans le sol peut devenir un danger. C'est ainsi que le nitrate de soude conduit à la formation de carbonate de soude.

La betterave peut, cependant, être considérée comme un excellent agent de déminéralisation du sol. Dans les pays neufs comme l'Amérique, l'Algérie,

la culture de la betterave fertilise les terrains en les débarrassant des sels minéraux nocifs.

LE SOUFRE EST UN ENGRAIS ACIDIFIANT. — Parmi les microorganismes capables d'oxyder le soufre, le thiobacillus thiooxydans, isolé par Waksman et Joffe, semble le plus énergique. En oxydant le soufre, et en le faisant passer à l'état d'acide sulfurique, ce bacille peut amener la réaction du milieu à $\text{pH} = 1,0$, même en présence de tampon. Le mécanisme de l'oxydation du soufre s'exprimerait de la façon suivante :



On voit le rôle important que joue l'oxygène dans cette réaction. Il est à présumer que la vitesse de l'oxydation du soufre par le microorganisme en question augmente considérablement avec la tension de l'oxygène dans le milieu de culture. Il est probable aussi, qu'en dehors de l'oxygène libre, l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique de l'atmosphère auquel le bacille emprunte le carbone, intervient également dans le processus de l'oxydation.

Lorsque l'oxydation se produit en présence de phosphate tricalcique, l'acide sulfurique formé transforme le phosphate insoluble en phosphates bicalciques et monocalciques solubles. Cette réaction semble être à son maximum lorsque l'acidité du milieu atteint $\text{pH} 2,6$ à $2,8$.

Brioux, Guerbet et Demolon, admettent également que l'oxydation du soufre dans le sol, sous l'influence des bactéries, donne de l'acide sulfurique jouant un

double rôle, tant comme aliment directement assimilable que par la propriété qu'il possède de favoriser dans les sols non calcaires surtout, l'absorption de certains éléments minéraux comme les composés du phosphore, de l'alumine et du manganèse.

Rudolfs indique que l'oxydation la plus facile du soufre a lieu dans un sol calcaire, légèrement alcalin. Une température de 30° augmente l'acidification du soufre, tandis qu'une faible lumière est plutôt nuisible. En outre, de faibles quantités d'acide sulfurique favorisent l'activité des bactéries, tandis que l'air, en abondance, semble diminuer leur pouvoir d'oxydation.

Allison avance que la présence de nitrate de soude en grande quantité dans le sol, retarde et, quelquefois, empêche complètement l'oxydation du soufre.

Pour Atkins, les bactéries qui oxydent le soufre se trouvent dans tous les sols riches en humus et il pense qu'il existe un parallélisme entre la sulfurification et la nitrification.

D'après Lipman, les résultats acquis par l'oxydation microbienne du soufre sont les suivants : le *thiobacillus thiooxydans* contribue à la solubilisation des phosphates naturels et à la désagrégation des roches potassiques. En maintenant l'acidité du milieu, il favorise certaines cultures, en les mettant à l'abri de maladies parasitaires.

L'application du soufre seul, pour combattre les maladies cryptogamiques, devra être faite avec prudence, sans cela, on aboutira inévitablement à la formation d'un sol acide.

L'int démontre qu'une terre, qui avait reçu 800 livres de soufre par acre pour éviter la Gale de la pomme de terre, avait vu augmenter son besoin en chaux du simple au double, à la suite d'un seul traitement.

Ces quelques inconvénients mis à part, Boulanger constate, qu'après addition de soufre, la récolte est supérieure de 10 à 40 % à celle obtenue sur un sol non traité. Les expériences ont porté sur des cultures de carottes, de fèves, de céleris, de laitues, de chicorées, de pommes de terre, d'oignons, d'épinards. Sur des sols stérilisés, l'addition du soufre ne donnera pas de résultats aussi satisfaisants, en raison de l'inertie de cet élément qui est resté inattaqué et, par conséquent, sans utilité pour la végétation.

BASES REMPLAÇABLES DANS LE SOL. — TOXICITÉ DE L'ALUMINIUM. — Il a été démontré que les réactions qui se produisent quand on traite le sol par une solution de sel neutre, tel que le chlorure d'ammonium, sont attribuables à un échange de bases. Une partie de la base du sel dissous est absorbée par le sol et celui-ci, à son tour, cède à la solution saline une ou plusieurs de ses bases.

Il y a, sensiblement, équivalence dans cet échange et l'on considère comme remplacées dans le sol les bases nouvelles qui se retrouvent dans la solution saline primitive.

Deux hypothèses, l'une chimique et l'autre physique, ont été émises pour expliquer ces réactions. La première a été proposée par Way, en 1852, à la suite

de ses expériences sur les alumino-silicates préparés artificiellement. Plus tard, l'étude des matières colloïdales permit de supposer que les bases remplaçables n'étaient pas chimiquement combinées avec le sol, mais se trouvent physiquement adsorbées.

Ce point de vue n'est pas universellement admis. Toutefois, on peut affirmer qu'il se produit des changements dans le groupement des constituants solides du sol par remplacement d'une base par une autre base.

En ce qui concerne le déplacement des bases du sol par les solutions de sels neutres, il semble que ce phénomène est fonction de la concentration de la solution saline utilisée. En effet, l'extraction répétée d'une terre avec des solutions 0,2N de KCl, NaCl, NH_4Cl ne provoquent, selon Gerdroiz, qu'un remplacement partiel, tandis que le remplacement est total avec des solutions normales. De plus, la vitesse du phénomène de remplacement est d'autant plus grande que le poids atomique et la valence de la base du sel mis en œuvre sont plus élevés.

Avec les sols neutres ou alcalins, l'échange de bases se fait spécialement aux dépens du calcium (50 %), du magnésium (20 à 30 %). Quant au potassium et au sodium, ils n'interviennent qu'en proportions infimes.

L'examen des sols acides a permis de constater que la majeure partie des bases échangeables est formée par les cations trivalents, le fer, le manganèse et principalement l'aluminium rendu responsable de tous les inconvénients des terres acides.

Daikuhara explique par les réactions suivantes les changements qui se produisent dans un sol riche en dérivés d'aluminium lorsqu'on le traite par une solution de sel neutre :



Les savants américains supposent que l'acide chlorhydrique, à l'état naissant dans le sol, produit des effets toxiques sur les racines des plantes.

Kappen, à la suite de nombreuses expériences, a fondé sa théorie d'acidité d'échange du sol dont il mesure l'intensité par les méthodes électrométrique ou colorimétrique dans les réactions réversibles qui se produisent sur le sol traité par une solution de sel neutre.

Cette acidité d'échange est, d'après Kappen, surtout nuisible aux plantes cultivées, car les sels employés comme engrais donnent naissance, après réaction sur les silicates naturels, à des composés d'aluminium toxiques pour les racines des végétaux, tant à cause de l'ion aluminium lui-même que par leur réaction acide. Cependant les plantes cultivées ne présentent pas une égale sensibilité à cet égard.

L'orge, la betterave, le trèfle rouge, le pois, les haricots, la luzerne, la moutarde sont assez fortement affectés par cette acidité particulière du sol. Au contraire, l'avoine, le maïs, les pommes de terre, la serradelle et le lupin jaune supportent beaucoup mieux l'acidité d'échange.

Stoklasa démontre, par des expériences faites en plein champ, que l'opinion de Kappen n'est pas fondée. Pour lui, il existe dans le sol des composés qui paralysent l'effet toxique de l'aluminium. En effet, des quantités infimes de sel d'aluminium (0 gr. 25 AlCl_3 pour 1.000) produisent des résultats désastreux sur les plantes, en culture sur milieu artificiel, alors que ce même métal, ajouté sous forme de sulfate d'aluminium à la dose de 6 quintaux, par hectare, est parfaitement supporté par les cultures.

Cette différence de comportement s'explique par la faible proportion de cations dans les milieux nutritifs artificiels et, au contraire, par l'abondance dans le sol de ces mêmes cations et d'humates.

Des expériences faites sur du sable lavé et dépourvu de matière organique additionné de 0 gr. 25 de chlorure d'aluminium ont donné les mêmes résultats que sur les milieux liquides.

Pour élucider la question de la formation d'acide dans le sol par double échange, il est bon d'étudier comment se produit l'acidité dans une terre soumise au traitement, soit par les acides dilués, soit par les sels de fer ou d'alumine. Les expériences faites dans ce sens par Daikuhara et par Kappen ont porté sur des solutions salines ou acides d'une concentration si élevée qu'il n'est pas possible d'en retenir les conclusions par analogie avec la formation d'acidité, par double échange, dans les conditions naturelles.

Un sol neutre traité par un acide dilué, puis lavé jusqu'à disparition de toute réaction et additionné d'une solution de sel neutre comme le chlorure de

potassium, donne lieu à la formation d'une acidité variable avec la nature du sol et celle du sel utilisé. Dans les essais avec l'acide chlorhydrique, l'alumine entre surtout en double décomposition avec la potasse.

La croyance qu'il y aurait une toxicité spécifique de l'ion aluminium, à part l'acidité qui l'accompagne, est due surtout aux travaux de Abd, de Conner, de Smalley et Mirasol.

Des recherches faites jusqu'ici, il ne semble pas, cependant, que les sels d'aluminium soient toxiques pour les plantes, au même titre que les sels de cuivre et de mercure. L'opinion que le développement de certaines plantes est réduit sur les sols acides, à cause de la présence de l'ion aluminium, n'explique pas l'augmentation du développement d'autres plantes sur ces mêmes sols.

Lemmerman établit qu'à partir d'une certaine concentration critique, les ions H^+ et Al sont nuisibles à la végétation. Cette concentration critique dépend de la nature des plantes. C'est ainsi que l'orge est très sensible à l'influence des ions Al et que le seigle l'est

beaucoup moins. Une solution $\frac{N}{100}$ d' $AlCl_3$, donnant le $pH = 3,8$, produit des effets nuisibles plus marqués qu'une solution $N/200$ d' HCl donnant le $pH = 2,3$, bien inférieur au précédent. De nombreux essais ont montré que l'aluminium soluble n'exerce pas d'action nuisible dans les champs, à moins qu'il n'existe concurremment d'autres facteurs défavorables, comme la mauvaise aération ou la structure

défectueuse du sol. En effet, avec l'apparition des sels d'aluminium dans une terre, le pouvoir absorbant est immédiatement en très forte diminution. Les limons acides sont toujours exigeants en potasse et en acide phosphorique; ils sont dépourvus de la bonne structure grumeleuse et leur capacité d'hydratation est fortement diminuée.

Blair et Prince attribuent à l'aluminium soluble le mauvais développement des racines. En l'absence de produit basique, les sels d'aluminium ajoutés à un sol, abaissent le pourcentage de la récolte au-dessous de ceux donnés par ce même sol non traité. Ces résultats semblent indiquer que les composés de l'aluminium jouent un rôle dans la toxicité du sol, mais que cet inconvénient peut être atténué par de copieuses applications de phosphates solubles ou par l'apport de calcaire, sous ses différentes formes.

On a constaté que, mélangés avec du carbonate de calcium ou du phosphate acide de calcium, les sels d'aluminium n'exercent pas d'influence fâcheuse sur la croissance du trèfle. Leur toxicité se trouve diminuée ou annihilée par la présence de ces sels qui insolubilisent l'alumine et diminuent en même temps l'acidité du sol.

Car pense qu'il est tout à fait rare que les composés de fer et d'alumine soient en solution dans un sol, au point d'être toxiques. Des essais de culture entrepris par lui, avec le maïs, dans des terres dépourvues de calcium et de magnésium, n'ont pas démontré d'effet particulièrement nocif causé par le fer et l'alumine qui ont pu jouer le rôle de base.

Les mauvais résultats attribués à la présence des silicates d'alumine dans le sol ne sont pas tant dus, à en croire Swanson, à l'élévation du pH qu'à l'absence de calcium disponible; car, en présence des gels de silice, le calcium est si fortement adsorbé qu'il n'en reste pas en quantité suffisante pour le besoin des plantes.

Il est douteux que la diminution de croissance des plantes, dans certains sols, soit due à la présence de sel soluble d'aluminium. Leur toxicité spécifique, qui n'a pas encore été démontrée, n'est pas en concordance avec le fait que certaines plantes réclament des sols acides. On a supposé que l'action bienfaisante ou malfaisante de l'acidité du sol pouvait très bien être en rapport avec la concentration des éléments nutritifs utiles à diverses valeurs des pH.

On a pensé également, et cela paraît peu vraisemblable, que la toxicité de l'aluminium serait due à son pouvoir de précipiter le phosphore et le calcium dans les cellules des plantes et des microorganismes et à la précipitation ou à la formation de certains composés organiques qui causent un fonctionnement anormal des cellules vivantes. Il est possible aussi que l'aluminium prive les plantes de potasse sous forme d'aluminate de potasse.

EN CONCLUSION, on peut dire qu'un développement graduel des conditions toxiques est, en général, accompagné d'une réduction graduelle des bases non toxiques assimilables dans le sol. Ces conditions sont aggravées pour les plantes cultivées, comme pour les microorganismes, par l'absence de certains éléments essentiels, spécialement le phosphore et la potasse.

BACTÉRIES DU SOL ET pH. — AZOTOBACTER. — Un sol acide est un milieu fort peu favorable au développement des bactéries. La réaction neutre ou alcaline, au contraire, rend la terre plus apte à protéger l'évolution des formes microbiennes profitables au sol arable.

En dehors de la réaction propre des terres, il faut considérer l'activité microbienne qui, donnant lieu à la formation d'acides, paralyserait le développement des bactéries, si le sol n'était pas convenablement pourvu de bases capables d'assurer la neutralisation.

Si l'on doit soigneusement corriger l'acidité par des amendements appropriés, il faudrait bien se garder de verser dans l'excès contraire. Pratolongo, en effet, démontre qu'un sol dont le pH oscille entre 8 et 9 paralyse le développement des bactéries. De plus, le terrain brûle les résidus végétaux et les engrais organiques.

L'addition des engrais chimiques devra être faite avec prudence. Selon Greaves, certains sels ont des effets toxiques sur les bactéries du sol et causent surtout des troubles par osmose. Ils empêchent la cellule de puiser ses aliments nutritifs et ils favorisent la pénétration intracellulaire des éléments étrangers. Certains sels réagissent en formant des protéinates, ce qui rend le protoplasma incapable de fonctionner. Ces réserves faites, il est extrêmement recommandable de maintenir dans le sol une grande activité bactérienne, par addition prudente d'engrais basiques.

Chouchack est d'avis que la richesse de la flore

bactérienne peut être utilisée dans l'analyse des sols comme un indice de fertilité. Ce sont des végétaux inférieurs dont les besoins en éléments minéraux sont, à l'ordre de grandeur près, analogues à ceux des végétaux supérieurs.

Stoklasa a observé que dans les sols où les microbes ont été tués par la stérilisation, la végétation accuse une régression notable qui a des retentissements jusque sur les éléments minéraux des cendres, qui sont eux-mêmes en diminution.

La fertilité de la terre est en raison de la grandeur du nombre total des bactéries qu'elle contient. L'activité biologique se manifeste par les échanges respiratoires, c'est-à-dire par le dégagement d'acide carbonique. Cette respiration élève la température du sol, produisant par hectare une quantité d'énergie de 5 millions de calories environ, chaleur qui a une grande importance pour le développement des racines et des plantes.

Dans une terre de fertilité moyenne, il se dégage 150 K° d'acide carbonique par jour et par hectare. Cet acide carbonique solubilise les sels insolubles, phosphates et silicates, et il agit également sur les ions métalliques.

Favoriser l'élaboration du gaz carbonique au sein du sol, c'est lui assurer la fertilité. Ce but ne peut être atteint que par les engrais biologiques. Ceux que Stoklasa a préparés à partir de la tourbe ont fourni d'excellents rendements, à la condition de maintenir le sol aéré, bien pourvu de matière organique et faiblement acide, c'est-à-dire à une concentration en ions H^+ propice au développement microbien.

Non seulement l'acide carbonique produit dans le sol désagrège les parties minérales en les dissolvant, mais grâce à la pression où il se trouve, il favorise la formation de bicarbonates qui sont un aliment précieux, une source de carbone pour les plantes, au même titre que l'acide carbonique de l'air.

Les microorganismes nitrificateurs sont, eux-mêmes, sensibles à la réaction acide; on les trouve cependant dans des sols manquant de bases, mais leur activité devient plus marquée après une addition de calcaire.

Hall, Miller et Gimingham trouvèrent que la nitrification se faisait lentement dans les terrains herbeux de Rothamsted, additionnés chaque année de sulfure d'ammoniaque.

Les bactéries de la luzerne, du trèfle rouge et du soja ont été étudiées par Bryan qui a déterminé leur aptitude à vivre et à produire des nodosités 75 jours après avoir été placées dans des sols de différents pH.

Les bactéries de la luzerne sont tuées

à pH = 5,0

Les bactéries du trèfle sont tuées à.. pH = 4,5 à 4,7

Les bactéries du soja sont tuées à... pH = 3,5 à 3,9

Perroti détermine le pouvoir nitrifiant du sol en fonction du pH, en pratiquant des cultures sur le milieu suivant :

Sulfate d'ammoniaque à 2 pr. 1.000.....	50 c/c
Phosphate acide de potassium à 2 pr. 1.000..	50 c/c
Carbonate de magnésie	1 gr.
Terre	1 gr.

La culture est maintenue 25 jours à 25°.

L'azote nitrifié est dosé colorimétriquement après traitement au réactif sulfophénique. Les résultats obtenus sont en faveur de la réaction neutre ou alcaline.

L'azotobacter a pris une importance considérable dans la bactériologie du sol, et on pense qu'il joue un rôle très important dans l'approvisionnement de bien des sols en azote.

Christensen a établi que l'azotobacter est particulièrement sensible à l'acidité et à l'absence de base. Aussi utilise-t-on couramment, au Danemark, l'épreuve à l'azotobacter pour établir le besoin en chaux du sol. Les résultats suivants, obtenus par Christensen, sont très démonstratifs :

POURCENTAGE DE CaO SOLUBLE DANS NH_4Cl

0 à 0,05	0,06 à 0,10	0,16 à 0,20	0,20 à 0,25	0,35 à 0,40	0,30 à 0,35
----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

POURCENTAGE DES CAS DANS LESQUELS L'AZOTOBACTER
SE DÉVELOPPE

0	0	41	44	70	91
---	---	----	----	----	----

D'autres facteurs contribuent à assurer le bon développement de l'azotobacter. Ziemeiecka a constaté qu'il est presque toujours absent du sol quand l'humidité est inférieure à 5 %, quand la réaction est acide ou neutre, quand l'azote total est supérieur à 0,15 %. L'assimilation de l'azote atmosphérique augmente régulièrement avec l'humidité. Elle est plus forte en automne qu'au printemps; elle est intensifiée

par la réaction alcaline, par le calcaire, l'humus et l'acide phosphorique.

Fred et Davenport établissent les limites de croissance de l'azotobacter entre pH 6 et 8,8.

Gainey, à la suite d'une étude ayant porté sur 90 sols, observe que l'absence d'azotobacter se produit dans ceux dont le pH est inférieur à 5,9 et que tous ceux, au contraire, qui en étaient pourvus, avaient un pH de 6,0 et au-dessus et une teneur en azote bien plus élevée.

Le sol portant des airelles, à pH 5, ne renferme pas d'azotobacter, mais dans un sol voisin, de pH 6,4, Waksman trouve cette bactérie.

Harlan Johnson et Ch. Lipman ont entrepris des expériences pour déterminer l'effet de la concentration en ions H^+ sur l'aptitude de l'azotobacter *Chroococum* à fixer l'azote. Leur étude a porté sur une bactérie qui s'était montrée très active. Leur milieu était composé comme suit :

Mannite.....	15 gr.
Sulfate de magnésie.....	2 »
Chlorure de sodium.....	2 »
Sulfate de chaux.....	1 »
Acide phosphorique.....	1 c/c 1/2
Eau distillée.....	1000

Ce milieu fut amené à différents pH avec une solution N/2 de KOH. Lesensemencements portèrent sur 100 c/c de liquide contenu dans des erlenmeyers de 800 c/c. Pour réaliser un ensemencement uniforme, on se servit d'une culture dans laquelle l'azotobacter fut mis en suspension par agitation. L'ensemence-

ment porta sur des milieux à $\text{pH} = 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$.

L'expérience démontre que la fixation de l'azote se fait entre $\text{pH}, 6$ et $8,8$, faiblement entre $\text{pH} 6$ et 7 et progressivement de 7 à $8,8$. Il est évident que le $\text{pH} 6$ est le point critique pour la fixation de l'azote.

Une deuxième expérience donna des résultats concordants.

Ces recherches démontrent que nous ne devons pas attendre de fixation d'azote par l'azotobacter de la part des sols acides ou faiblement acides. La limite supérieure pour la fixation de l'azote est apparemment voisine de $\text{pH} = 9,0$, mais il est douteux que beaucoup de sols atteignent une telle réaction, sauf exception.

On peut conclure que le développement de l'azotobacter se fait dans les limites de $\text{pH} = 6,6$ à $8,4$.

MALADIES DES PLANTES ET pH . — Dans ces dernières années, on s'est beaucoup demandé s'il n'existait pas une relation entre la concentration en ions H^+ des plantes et la résistance de certaines espèces ou variétés à diverses maladies. Un nombre considérable de mesures de pH ont été faites par May Hurd dans plusieurs plantes et, en particulier, dans quelques variétés de blé, les unes résistantes, les autres sensibles à la rouille de la tige (*Puccinia graminis, tritici*).

Les plantes étaient finement hachées et leur suc séparé de la pulpe par filtration. Il résulte des mesures effectuées qu'il n'existe pas de corrélation entre la concentration en ions H^+ du suc et la résistance ou la sensibilité des variétés de blé à la maladie.

Les variations des conditions extérieures : température, humidité, etc... exercent sur les plantes une influence plus grande que les différences tenant à la variété ou à l'âge de la plante. Le pH, cependant, est plus élevé dans les sols additionnés de calcaire.

Enfin, les plantes chétives ont un suc plus acide que les mêmes plantes robustes et vigoureuses. De même, les blés fortement infectés par l'« *Erisyphe graminis* » sont plus acides que les blés voisins indemnes d'infection. Mais il est impossible de dire si cet accroissement d'acidité résulte de l'action directe du champignon ou ne tient pas plutôt au mauvais état général de la plante.

Dans ses recherches dirigées dans le même sens, Wagner eut l'idée de suivre les variations du pH du tubercule de pomme de terre sous l'influence de l'infection microbienne. Ayant constaté que le tubercule sain mesure $\text{pH} = 5,9$, il injecte dans ces plantes des cultures de divers microbes pathogènes. On observe d'abord une légère ascension du pH de l'ordre de 0,1 puis, en même temps que le suc acquiert des propriétés bactéricides, son pH descend de 0,2 à 0,6 unité.

Si la plante triomphe de l'infection, le pH revient à la normale; si elle succombe, il y a de nouveau une ascension du pH qui peut durer plusieurs jours et se termine par une chute brusque, au moment de la mort du tissu.

On peut créer un milieu défavorable à l'évolution microbienne, mais la concentration en ions H^+ de la cellule bactérienne paraît invariable d'après les expé-

riences de Balint. Ses essais ont porté sur des staphylocoques qui se distinguent par une grande résistance vis-à-vis des acides forts.

Des cultures maintenues pendant 5 semaines dans un milieu de $\text{pH} = 3,5$ se sont développées normalement. Les microbes se colorent en bleu par le tournesol et en orangé par l'acide rosolique. La réaction de la cellule microbienne n'a donc pas été modifiée par le milieu et son pH s'est maintenu entre 7 et 8.

Il est certain que la lutte antimicrobienne serait singulièrement facilitée si l'on pouvait atteindre la réaction de la cellule. Les recherches faites dans ce sens paraissent négatives, mais il est des faits qui laissent entrevoir le rôle important de la réaction en phytopathologie.

Un sol fortement acide préserve, selon Johnson et Hartman, les racines du tabac de la pourriture, en favorisant la production de l'acidité du suc cellulaire.

On sait, d'autre part, que la pomme de terre ver-ruqueuse se rencontre dans les terrains calcaires et non sur les sols siliceux. De plus, les engrais acidifiants comme le sulfate d'ammoniaque donnent des tubercules plus sains et plus beaux que ceux obtenus avec le nitrate de soude qui crée une réaction alcaline. C'est là un cas typique de l'influence de la réaction dans le développement d'une infection parasitaire, et nous avons tout lieu de croire que les expériences orientées dans cette voie aboutiront à des résultats intéressants.

RÔLE DU CALCAIRE DANS LE SOL. — Les acides du sol, capables de produire une concentration en ions H^+ toxique, réagissent, d'après Stephenson, dans l'espace de deux semaines, sur le calcaire, en sorte que le remède est assez rapidement efficace.

Non seulement le calcaire corrige les sols toxiques pour raison d'acidité, mais Shedd le considère encore comme un élément primordial du sol au même titre que l'azote et le phosphore. La culture épuisant le sol en calcium, on a pu dire, avec juste raison, « qu'une région calcaire est une région riche ».

L'application de calcaire peut se faire sous forme de chaux vive. Mac Intire a fait de nombreuses expériences *in vitro* et dans le sol, qui démontrent que la chaux vive et la chaux éteinte rétrogradent rapidement pour passer à l'état de carbonate de chaux si on les laisse plusieurs jours à la surface du sol avant de les ensevelir. Cette transformation se fait beaucoup plus lente si la chaux vive ou éteinte est mélangée au sol. Ni la chaux vive, ni la chaux éteinte ne sont capables de détruire les matières organiques du sol quand on les emploie dans les proportions de la pratique culturale.

La chaux détermine dans le terrain, des transformations bien plus compliquées qu'on ne le croyait jusqu'à présent. Elles dépendent, non seulement des conditions physiques, mais aussi de la composition chimique du sol lui-même.

Le calcaire contribue puissamment, en faisant flocculer l'argile, à rendre le sol friable et poreux, ce qui est précieux pour assurer l'aération en profondeur.

Tenant compte de l'action défavorable de la concentration en ions OH^- élevée pour la plupart des cultures, Raman conseille d'appliquer très tôt la chaux vive, de façon qu'au début de la période de végétation, la plus grande partie soit transformée en carbonate.

Dans les terrains renfermant des silicates alcalins, le calcium remplace le potassium et le sodium qui passent à leur tour en solution sous forme d'hydrates, et ceux-ci sont nuisibles à la végétation, même en faible proportion.

Il est donc évident que la chaux peut causer de graves dégâts, si elle a été précédée d'une fumure potassique. Dans ces cas, l'agent nuisible n'est pas la chaux, mais les hydrates alcalins qui se sont formés.

L'effet notable de la chaux vive est évident ; elle ne doit pas être appliquée en quantité plus grande que celle que le sol peut absorber, mais, au contraire, en proportion moindre que celle ordinairement calculée. On doit éviter absolument l'application simultanée des sels potassiques. Il sera bon d'appliquer la chaux en automne et la potasse au printemps.

De toute façon, l'action de la chaux vive ne peut être estimée égale à celle du calcaire ; les effets physico-chimiques de la première sont tout à fait différents, car elle a une grande influence sur l'équilibre du terrain.

En élevant le pH du sol, l'addition de calcaire entraîne, selon Waskman, une diminution du nombre des champignons et favorise de ce fait l'augmentation du nombre des bactéries qui contribuent à faire de la terre un milieu vivant.

En général, les sols sablonneux n'exigent du carbonate de chaux que pour prévenir l'acidité, au lieu que les sols argileux en ont besoin, en outre, pour leur texture même.

Le calcaire n'est pas un constituant permanent du sol; il se change en bicarbonate soluble et disparaît dans l'eau de drainage. La perte moyenne par acre et par an a été estimée à mille livres environ sur terre arable.

Le taux de la perte est influencé par l'emploi de sulfate d'ammoniaque et diminué par le fumier.

Le rôle de la chaux est de précipiter les humates, d'assurer les phénomènes de double décomposition vis-à-vis des engrais et de réaliser la saturation de l'acide azotique dû à la nitrification.

La solubilisation de l'acide phosphorique dans le sol est due principalement à l'absence de chaux. La meilleure preuve c'est que, si l'on agite la terre avec une solution de bicarbonate de chaux saturée d'acide carbonique, on ne trouve plus, dans la solution obtenue, que 4 milligrammes d'acide phosphorique au lieu de 23, dans le cas d'un traitement à l'eau simple.

On sait que l'acidité diminue les rendements culturaux et paralyse la fixation de l'azote atmosphérique par l'azotobacter. Aussi, on n'a pas tardé à reconnaître la nécessité d'assurer, dans certains cas, le plus rapidement possible, la neutralisation de l'acidité du sol.

Dans un travail tout récent, Vincent fait connaître les résultats de ses recherches sur les meilleurs neutralisants. Des essais de végétation démontrent que la

chaux et son carbonate ont une action à peu près égale, mais plus lente que celle du sucrate de chaux.

L'action neutralisante du carbonate de soude est de beaucoup la plus rapide. Employé, à doses strictement calculées pour obtenir la neutralité, ce sel n'est pas toxique, et les rendements de blé, de sarrasin, de trèfle violet sont supérieurs aux témoins, mais nettement inférieurs à ceux obtenus avec les composés calciques.

Vincent constate que la neutralisation déterminée par l'analyse est le plus souvent insuffisante, et qu'après les récoltes, l'acidité restante atteint environ 50 % de sa valeur primitive. Certaines cultures, comme le trèfle, entraînent pour le sol une acidité plus grande que celle causée par le blé ou le sarrasin parce que leur besoin en chaux est plus élevé.

Malgré son affinité pour les colloïdes acides du sol : l'alumine, la silice et les matières humiques, la chaux vive commence d'abord par saturer l'acidité réelle. Quoique insoluble, le carbonate de chaux est le meilleur neutralisant de l'acidité des sols. Il n'a pas d'action nuisible pour les semailles et il convient aux terres légères qui seraient endommagées par un léger excès de chaux vive.

Conner estime que le calcaire peut agir de trois façons différentes sur les composés minéraux nuisibles du sol. Il neutralise l'acidité, précipite la majeure partie des composés nuisibles en solution, tels que les dérivés de l'alumine, du fer, du manganèse et du bore, enfin il agit comme antagoniste envers les sels solubles qui ne peuvent être précipités.

Aucune plante ne peut ni subsister, ni se développer, d'après Lenglen, si elle n'a pas de chaux à sa disposition. Dans le sol, elle diminue la compacité et elle facilite la pénétration de l'eau et de l'air atmosphérique. Elle maintient la concentration en ions H^+ à une valeur optimum pour le développement des bactéries et des plantes supérieures. Aussi, l'abus du chaulage qui avait fait dire autrefois: « la chaux qui enrichit le père ruine les enfants », n'est plus vrai, depuis que l'on sait proportionner l'addition de calcaire aux besoins physico-chimiques du sol, afin de réaliser les meilleures conditions biologiques pour le développement des plantes.

En résumé, la chaux forme le pivot de la fertilité du sol, et, l'emploi économique, soit du fumier, soit des engrais chimiques, dépend de la provision de chaux dans le terrain. En effet, la pratique physiologique a fait attribuer, selon Hugounenq et Loiseleur, aux ions K, un pouvoir excitant, et aux ions Ca un pouvoir modérateur, ou encore un pouvoir tampon qui assure le sol contre tout brusque changement de son équilibre.

POUVOIR TAMPON DU SOL.— Les plantes s'adaptent dans certaines limites à la réaction du milieu, mais elles peuvent aussi la modifier. Toutefois, cette modification est lente, difficile, de peu d'importance, parce que tous les terrains sont doués d'un pouvoir d'inactivation et de ralentissement sur les facteurs qui tendent à modifier la réaction. C'est ce qu'on appelle le pouvoir tampon.

Selon Arrhénius, ce facteur est trop négligé. Nous ne reviendrons pas sur les solutions tampons que nous avons étudiées précédemment. Nous rappellerons simplement qu'un sol bien tamponné est celui qui, par sa composition, s'oppose à la brusque modification de sa concentration en ions hydrogène. Les doubles décompositions qui s'opèreront en lui devront libérer des corps à faible pouvoir d'ionisation.

L'importance d'une forte action tampon dans le sol dérive du fait qu'elle tend à maintenir la réaction invariable, à atténuer ou à supprimer les différentes réactions qui tendent à se produire, à conserver invariables les caractéristiques d'acidité active du sol qui, comme on l'a vu, est des plus importantes. Elle empêche, par exemple, la végétation d'élever l'acidité à un niveau nuisible et de produire l'autointoxication. L'action tampon est très utile parce qu'elle assure les meilleures conditions pour les principes minéraux du terrain. En général, le sol est d'autant plus fertile que l'action tampon dont il est doué est plus élevée ; c'est ce que Arrhénius dit avoir constaté dans de nombreuses terres examinées par lui. Aussi, propose-t-il d'introduire ce facteur dans la pratique courante de la pédologie, en le substituant à la méthode de saturation par la chaux qui donne des renseignements moins précis.

Voici la technique proposée par Arrhénius : introduire dans plusieurs flacons 5 grs. de terre tamisée et 1, 2, 5, 10 c/c de solution N/10 d'acide ou d'alcali fort. Ajouter 20 c/c d'eau distillée. Boucher et agiter. Après un jour de repos, on décante et on filtre. On

détermine dans le filtrat la valeur de pH par la méthode colorimétrique. Cette valeur se compare à celle de l'échantillon type. Les sols les mieux tamponnés sont ceux qui, par ce traitement, accusent la plus petite variation de pH. Pour Arrhénius, la fumure avec matières humifères, le travail, la culture se montrent utiles pour élever l'action tampon.

Tel est également l'avis de Rost et Fiéger pour qui les sols riches en tampons, comme ceux qui reçoivent de fortes applications de matières organiques, peuvent résister à la formation d'acidité avant que la réaction nuisible soit atteinte.

Christensen a remarqué que le terrain où pousse bien l'*Azotobacter* indique la présence d'une quantité très convenable de sels tampons et de chaux.

Il résulte d'une étude de Clark et Lubs que le phosphate acide de calcium joue le rôle de tampon dans tous les sols dont le pH va de 6,2 à 6,4.

Les sols fortement chargés de matières organiques et les sols argileux sont, d'après Stephensen, bien pourvus de tampons; les sols sablonneux le sont très peu.

Demolon et Mlle Dupont ont observé que les solutions de sol dépourvues de carbonate de chaux actif possèdent des propriétés tampons faibles, attribuables essentiellement aux humates. L'argile colloïdale, en réagissant chimiquement sur l'acide sulfurique dilué, exerce une action tampon à la fois active et intensive vis-à-vis de cet acide.

A l'occasion de ses recherches sur la terre à brique, Demolon dit que les colloïdes argileux, grâce à leur

faculté de fixer les bases et, en particulier, la chaux, contribuent puissamment à stabiliser la réaction des sols en l'absence de carbonate terreux. Cette propriété leur permet de résister à de brusques variations de leur concentration en ions H^+ sous l'influence des pratiques culturales, aussi bien dans le cas d'addition de chaux vive que dans celui des pulvérisations d'acide sulfurique recommandées par Rabaté pour débarasser le sol des mauvaises herbes.

FLORE ET RÉACTION DU SOL. — Il est intéressant de signaler que la culture des plantes sauvages dans un jardin réussit plus ou moins selon que l'on y reproduit la réaction du terrain de l'habitat.

Beaucoup de végétaux, en effet, préfèrent, ou même exigent, un sol de composition déterminée, ainsi que le prouve l'examen de leur station naturelle.

Les Salsolacées, par exemple, croissent exclusivement sur les terrains fortement imprégnés de chlorure de sodium; les coronilles, les sainfoins, la plupart des trèfles et des luzernes, ne se rencontrent ou ne végètent bien que sur les sols calcaires ou fortement chaulés. Le genêt à balai, la bruyère commune, les airelles, la fougère impériale, couvrent les terrains siliceux.

De semblables constatations ont provoqué, depuis longtemps, des explications fort judicieuses qui ont donné lieu à deux théories principales :

- 1° La théorie de l'action mécanique de Thurman;
- 2° La théorie de l'action chimique soutenue par Fliche, Grandeau, Contejean, Saint-Lager, Magnin et Cl. Roux.

Il apparaît nettement que les propriétés physiques du sol sont une conséquence de sa composition chimique et que si la répartition de la flore est complexe, on peut affirmer qu'elle se trouve, néanmoins, sous la dépendance de ces deux conditions, avec prédominance incontestable de l'action chimique.

L'examen approfondi des deux théories dépasserait d'ailleurs le cadre de ce travail, et si nous l'abordons brièvement, c'est dans l'intention d'apporter notre contribution, grâce à notre étude de la concentration en ions H^+ du sol, dans ses rapports avec le calcaire.

Thurman et, avec lui, les partisans de l'action mécanique, notamment De Candolle, admettent que les raisons pour lesquelles un terrain accepte ou refuse telle ou telle plante dépendent de l'état physique des éléments qui le constituent, des dimensions de ses particules, de leur mode de cohésion, et, par suite, de leur aptitude plus ou moins grande à conserver ou à perdre l'humidité.

Les végétaux silicicoles se fixent sur le sol primitif, non à cause de la silice elle-même que ceux-ci renferment, mais parce que ces sols sont presque dépourvus de chaux, substance qui, à haute dose, empêche le fonctionnement de ces plantes et agit sur elles comme un véritable poison.

A ce point de vue, les remarquables recherches de Fliche et Grandeau sur les cendres du pin maritime, du châtaignier et de la bruyère commune, sont très suggestives. Les éléments constitutifs des cendres sont les mêmes au point de vue qualitatif, quelle que soit la composition de la terre végétale; les proportions

seules changent. La chaux, notamment, n'est pas moins nécessaire aux plantes silicicoles qu'aux calcicoles pour se constituer, puisque l'on voit la proportion de ce corps s'élever à un taux de 40 % dans les cendres d'un végétal ayant poussé dans un sol n'en renfermant que 0 gr. 20 % dans le sous-sol. Tel est le cas du pin maritime qui, venant sur le sol siliceux, est pourtant sans exigence pour la silice.

Mais l'excès de chaux dans le sol produit un excès de chaux dans les cendres, avec une diminution des autres éléments, du fer et surtout de la potasse; avec elle, diminue la proportion de l'amidon et, par conséquent, la teneur en térébenthine.

Comme le pin maritime et les autres plantes calcifuges, la bruyère renferme une forte proportion de chaux, 1/5 des cendres. Ainsi que toutes les plantes, elle exige beaucoup de chaux pour se constituer et c'est parce qu'elle l'absorbe trop facilement que cette base lui devient nuisible lorsqu'elle existe en trop grande quantité dans le sol. Chatin rapporte qu'elle ne supporte pas plus de 1 gr. 50 % de chaux.

Les recherches de Coutagne et de Cl. Roux expliquent également, par l'abondance de calcaire dans le sol, la chlorose des vignes américaines, qui se traduit par la disparition partielle de la chlorophylle, avec rabougrissement consécutif plus ou moins intense.

De plus, la forme sous laquelle le calcaire est offert à la plante a une extrême importance. C'est ainsi que Coutagne a constaté qu'un massif de lupins, arrosé avec de l'eau calcaire, avait été rapidement endommagé.

Certains auteurs, notamment G. Bonnier, pensent que certaines espèces sont calcicoles dans une région et calcifuges dans une autre.

C'est que les conditions physiques et chimiques, comme la nature du sol, l'altitude, etc., interviennent, concurremment, dans la répartition de la flore. Ainsi une plante indifférente de la région du Nord parviendra dans les régions du Sud sur le granit et non sur calcaire, inversement, une plante indifférente de la région méridionale remontera vers le Nord, de préférence, sur le terrain calcaire.

Ces anomalies s'expliquent fort bien par la théorie de la *suppléance* de A. Magnin (1), à laquelle nous souscrivons pleinement.

« Les diverses influences, dit Magnin, peuvent se
« *suppléer* dans une certaine mesure par un phéno-
« mène de même ordre que celui qu'on observe chez
« les plantes hygrophiles de la plaine devenant xéro-
« philes à de plus hautes altitudes et inversement; de
« même, une plante silicicole pourra croître acciden-
« tellement dans un sol calcaire, mais frais, l'influen-
« ce de l'humidité contre-balançant celle nuisible de
« la chaux, etc...

« Cette explication a le mérite de tenir compte de
« tous les facteurs; elle permet, en particulier, d'ex-
« pliquer comment des plantes calcicoles dans le Nord
« de la France deviennent indifférentes dans le Midi,
« sans qu'il soit nécessaire pour cela de refuser toute
« part à l'influence chimique du sol. »

(1) A. MAGNIN. A. F. A. S., Toulouse, 1887, p. 253.

Les terrains calcaires sont plus chauds que les terrains siliceux.

Il est des cas qui semblent nous dérouter, au premier abord, et renverser les notions les mieux établies, c'est de rencontrer, ainsi que l'a constaté Géze, dans des régions calcaires comme les Causses, des colonies de plantes calcifuges (bruyères, châtaigniers, ajoncs).

Ces anomalies sont appelées par Magnin des « contrastes en petit ». Elles s'expliquent, tantôt par la décalcification parfois très rapide des terres provenant des roches calcaires, tantôt par le recouvrement de limons tertiaires ou quaternaires très pauvres en chaux.

En somme, tout en faisant la part de la théorie de l'action mécanique du sol dans la répartition de la flore, les botanistes les plus éminents se sont ralliés à la théorie prépondérante de l'influence chimique. Dans cette théorie, la silice est considérée comme un milieu neutre et inerte, servant de refuge aux plantes expulsées par la chaux, dites plantes calcifuges. Celles, au contraire, dont l'habitat est le terrain calcaire, sont dites plantes calcicoles.

Théorie de la pression osmotique de Gola

Les solutions pédolitiques des terrains calcaires ont une concentration moléculaire beaucoup plus élevée que celle des terrains siliceux.

Gola insiste sur les phénomènes osmotiques dans la vie des plantes et dans leur rapport avec le terrain et,

par conséquent, sur l'importance de la variabilité (anastatisme), ou de la constance (eustatisme) de la concentration des solutions qui est sous la dépendance de nombreux facteurs : facteurs physiques du sol, facteurs biologiques, climatiques, topographiques, mécaniques, etc.

Toutes ces considérations ont conduit Gola à expliquer les lois de la distribution édaphique des plantes par la théorie osmotique. Ces lois, fidèlement exprimées, par Cl. Roux sont les suivantes :

1° Les relations entre le terrain et le système absorbant des plantes sont réglées par la pression osmotique que les solutions du terrain peuvent exercer sur les éléments absorbants.

2° Les pressions osmotiques des solutions du terrain sont déterminées par les concentrations de ces solutions, et ces concentrations, à leur tour, sont déterminées par un complexe de facteurs, parmi lesquels ni les facteurs chimiques, ni les facteurs physiques du sol, ni les facteurs climatiques, ni les facteurs biologiques du revêtement végétal présent ou absent, vivant ou mort, n'ont une action toujours prépondérante. Le mutuel contraste de ces facteurs détermine la formation des diverses concentrations, parfois stables pour toute la période végétative annuelle des plantes, parfois instables.

3° De toutes ces combinaisons qui peuvent prendre naissance par l'influence prépondérante de l'un ou l'autre facteur, dérivent les caractères édaphiques des stations.

4° Les concentrations élevées, et surtout les **variations** brusques qu'elles peuvent subir (anastatisme), exercent dans la plante une action nocive : c'est pourquoi toutes les espèces ne peuvent pas supporter une telle ambiance osmotiquement hypertonique; au contraire, presque toutes les plantes peuvent parfaitement vivre dans une ambiance hypotonique par rapport aux concentrations normales pour elles.

5° L'action des solutions hypertoniques s'explique d'une manière particulière sur l'appareil absorbant, au travers duquel ne peut pénétrer en quantité suffisante l'eau nécessaire aux besoins vitaux, et, dans ce cas, il y a diminution de la transpiration, ou bien, ce qui est plus fréquent, arrêt de l'absorption des sels nécessaires à la nutrition.

6° Sous l'influence de ces perturbations, entrent dans les plantes, non seulement des sels utiles à la nutrition, mais aussi d'autres corps dissous. La présence de ces derniers n'est pas indispensable, attendu qu'ils ne sont pas appelés à faire partie du plasma fonctionnant le plus activement; mais ils agissent en créant dans l'intérieur des cellules (soit tels, soit après une élaboration sommaire) des solutions capables, soit d'équilibrer les conditions osmotiques du sol ambiant, soit d'être utilisées pour compenser la diminution de l'afflux d'eau provoqué par l'hypertonie des liquides du sol ou pour compenser directement les conditions défavorables provenant de divers facteurs climatiques : sécheresse, insolation, etc...

7° Il importe donc de séparer les corps solubles existant dans le sol en deux groupes : les « substances osmotiques » capables de créer l'ambiance osmotique hors de la plante et parfois même dans les tissus de la plante, et les « substances plastiques », auxquelles est due la véritable et propre fonction de l'échange nutritif dans l'organisme végétal.

8° La présence dans le sol, en quantité excessive, des substances osmotiques comparativement aux plastiques, détermine des désordres de nutrition qui s'expliquent dans une différente composition élémentaire des cendres, et cela est, pour quelques plantes, démontré être en rapport avec les phénomènes de chlorose.

9° Si l'on procède à une sériation (mise en série) des caractères déterminant l'appétence édaphique des plantes, il faut placer au premier rang ceux qui dépendent du degré de concentration des liquides ambiants des plantes, et, au second rang, les caractères chimiques. Tandis que les premiers sont communs à des groupes systématiques assez étendus, et peuvent être déterminés par des composés de différente nature chimique, pourvu qu'ils soient solubles, les seconds sont limités à des groupes très restreints, et le plus souvent

exclusifs souvent de forme ou de variété, les types auxquels appartiennent ces formes, ou variétés, restant indifférents en ce qui concerne l'appétence chimique.

Naturellement sont exclus de ce nombre les faits d'appétence pour quelques composés chimiques qui sont indispensables pour le métabolisme d'organismes végétaux déterminés (H_2S pour les thio-bactéries, les composés du fer pour les ferro-bactéries, CO_3Ca pour les algues incrustantes, etc...).

1° En tenant compte des concentrations et de la propriété osmotique des solutions du terrain, les stations peuvent se classer en perhaloïdes, haloïdes, géloïdes et pergéloïdes, selon que les concentrations sont plus ou moins élevées; et chacune d'elles en « anastatiques » et « eustatiques », selon que le degré de concentration varie ou reste constant durant la période d'activité végétative de la plante.

Les espèces hébergées dans ces stations seront dites perhalicoles (plantes des lieux salés, et les rudérales), halicoles (plantes des terrains calcaires, des lieux incultes et des champs), gélicoles (plantes des terrains siliceux), pergélicoles (terrains siliceux riches en humus), respectivement anastatiques ou eustatiques.

Les expériences de J. Beauverie concernant l'influence de la concentration moléculaire des solutions nutritives additionnées de chlorure de sodium sur le développement des plantes, démontrent de même que ce facteur est d'une grande importance.

Au point de vue cytologique, les plantes répondent immédiatement par des modifications de structure cellulaire qui tendent à assurer l'excès osmotique nécessaire au maintien de leur intégrité.

Les répercussions sur l'aspect extérieur se traduisent par un développement excessif des racines et, au contraire, par un ralentissement dans la croissance des parties aériennes.

J. Beauverie a étendu ses recherches de l'influence de la concentration moléculaire au cas des bactéries de l'eau de mer et, en particulier, au cas du *Vibrio cholérique*, du *Staphilococcus pyogenes aureus*, du *Bacillus subtilis*.

La méthode employée consiste à additionner les milieux de cultures de doses croissantes de chlorure de sodium.

Au point de vue de la biologie générale, il apparaît que la concentration moléculaire des milieux de cultures est un facteur favorisant du cloisonnement cellulaire qui se manifeste par un trouble plus ou moins marqué du liquide cultural.

Ce phénomène serait la conséquence *d'un état d'anhydrobiose et de sécheresse physiologique* provoqué par la concentration saline.

Concentration en ions H^+ et répartition de la flore

On a fait des tentatives, ces dernières années, pour expliquer la composition de la végétation par la mesure de la concentration en ions H^+ du sol. D'après Olsen, chaque espèce se trouverait seulement sur des sols à concentration comprise entre certaines limites. Entre ces valeurs, il y a un espace étroit dans lequel l'espèce considérée a sa fréquence maximum.

Quand les formations ne sont pas trop pauvres en espèces, il est possible de déduire de la composition de la végétation la concentration en ions H^+ du sol. Il semble que le nombre d'espèces et leur densité

soient maxima sur des sols à réaction voisine du point neutre. Si l'acidité du sol augmente, le nombre des espèces et leur densité décroissent généralement.

Olsen a démontré, en effet, que les plantes des sols acides se développent mieux en solution nutritive de $\text{pH} = 4,5$, tandis que les plantes qui se trouvent dans la nature sur des sols de $\text{pH} = 6,0, 7,0, 7,5$, plantes des terres basiques, atteignent leur croissance la plus vigoureuse dans les liquides nutritifs du pH compris entre 6,0 et 7,0. Dans ces solutions neutres ou à peine acides, les plantes des terres acides deviennent chlorotiques.

Si la concentration du sol en ions H^+ joue un rôle essentiel comme facteur de la répartition des plantes, c'est peut-être une question d'effet à la fois direct et indirect :

a) Influence du pH sur la richesse du sol en éléments minéraux.

b) Influence sur le cours des processus de transformation de l'azote : nitrification. Celle-ci serait plus active dans les sols neutres et basiques et faible ou absente dans les sols très acides.

c) Influence des composés d'aluminium dans le sol.

Les sols acides sont généralement considérés comme les plus pauvres en éléments minéraux utiles à la plante, alors que les sols neutres et basiques sont considérés comme les plus riches. Les sols acides manquent de phosphates, et l'azote s'y trouve sous forme d'ammoniaque. L'azote se trouve, au contraire, sous forme de nitrate dans les sols basiques.

En général, les céréales sont moins sensibles aux acides qu'aux alcalis et aussi moins sensibles aux acides que la plupart des légumineuses.

On s'est demandé s'il existe un rapport entre l'acidité active des sucres radicaux et l'aptitude à absorber les éléments minéraux du terrain. Truog a examiné à ce point de vue le suc radical du mélilot et celui de la luzerne.

L'un et l'autre ont une faible acidité : $\text{pH} = 6,7$. Au contraire, celui du sarrasin a une forte acidité : $\text{pH} = 4,5$. Cependant, les légumineuses absorbent beaucoup mieux la potasse du feldspath que les polygonacées. Or, si les plantes dissolvaient les minéraux du sol, au moyen des acides qui exsudent des racines, il devrait se produire le fait absolument contraire.

La sensibilité de la plupart des plantes à l'acidité se traduit par une grande difficulté pour ces dernières à retirer du sol la chaux nécessaire à leurs besoins. Partant de ce principe, Hutchinson et Mac Lennan ont établi une relation entre la flore et la réaction du sol :

<i>Acidité exprimée en $\text{CO}^3 \text{ Ca} \%$</i>	<i>Flore dominante</i>
Environ 0,22 %	<i>Trifolium repens</i>
— 0,26 %	<i>Festuca ovina</i>
— 0,31 %	<i>Achillea millefolium</i>
— 0,39 %	<i>Ulex europeus</i>
— 0,43 %	<i>Holcus lunatus</i>
— 0,53 %	<i>Rumex acetosella</i>

L'acido résistance va en augmentant du trèfle blanc à l'oseille sauvage. D'autres plantes communes sont

caractéristiques des terrains acides. On peut citer : *Chrysanthemum segetum*, *Spergula arvensis*, *Scléranthus annuus*.

La caractéristique d'un sol n'est pas établie seulement par la végétation que l'on constate, mais aussi par celle qui fait défaut. L'indication d'acidité résultera, par exemple, tout à la fois, de la présence de *Rumex acetosella* et de l'absence de trèfle et autres légumineuses.

Arrhénius, étudiant les relations des végétaux avec le sol, pense que ce sont les associations elles-mêmes qui ajustent la réaction du sol à laquelle les plantes acquièrent leur meilleur développement, et qu'à ce point de vue, la composition minérale du sol joue un rôle secondaire.

Nous sommes d'avis, avec Chodat, que l'on ne peut pas souscrire à une telle opinion. Les plantes ne peuvent modifier la réaction d'un sol que par la transformation de leurs déchets organiques, car l'acidité des suc radicaux est, d'une façon générale, manifestement insuffisante pour opérer un tel changement. C'est ce que démontrent les mesures faites par Stoklasa dans les racines des plantes suivantes :

<i>Triticum vulgare</i> ..	pH=6,9	<i>Solanum tuberosum</i>	pH=7,0
<i>Secale cereale</i>	pH=6,8	<i>Medicago sativa</i> ...	pH=6,8
<i>Hordeum distichum</i>	pH=6,9	<i>Trifolium repens</i> ..	pH=6,6
<i>Avena sativa</i>	pH=6,6	<i>Polygonum fagopy-</i>	
<i>Beta vulgaris</i>	pH=6,4	<i>rum</i>	pH=6,2

Si l'action des plantes sur le sol est très restreinte, nous pensons, au contraire, que la nature du terrain

a une importance considérable sur la composition du tapis végétal.

Pour nous, le calcaire domine toujours toute la question de la répartition de la flore. Les différentes théories émises sur ce sujet présentent entre elles des différences plus apparentes que réelles et toutes rentrent, plus ou moins, dans le cas de l'influence prépondérante de la théorie chimique.

En effet, l'état physique du sol est, dans une large mesure, sous la dépendance du calcaire qui diminue sa compacité, le rend friable et poreux et augmente sa capacité calorifique. Les sols bien pourvus de calcaire hébergent une flore riche et bien caractéristique.

C'est encore principalement le calcaire, sous toutes ses formes: nitrate, bicarbonate, etc., qui est à la base de la concentration moléculaire des solutions nutritives des plantes. La nitrification est toujours active dans les sols basiques et l'action de l'acide carbonique de l'air atmosphérique ne cesse d'agir sur le calcaire en le solubilisant.

Enfin, la concentration en ions H^+ du sol est, comme nous le verrons ultérieurement, très fortement liée à la présence ou à l'absence de calcaire. La mesure du pH du sol est une résultante. Dans le cas qui nous occupe, elle est singulièrement plus compréhensible si on l'accompagne d'un dosage de calcaire. Tous les sols contenant au moins 3 % de carbonate de chaux ont un pH situé à 7,0 et au-dessus. D'ailleurs, les partisans de l'influence chimique du sol sur la répartition des plantes, Magnin entre autres, tiennent avec juste

raison pour calcaires les terrains renfermant une telle proportion de carbonate de chaux.

Les sols primitifs dépourvus de calcaire ont leur pH situé entre 5 et 6. Enfin, les sols argilo-siliceux voient généralement leur pH osciller entre 6 et 7. Tous les auteurs qui se sont occupés de l'étude du sol et de l'influence de la concentration en ions H^+ sur la composition de la flore, Arrhénius, Truog, Haas, Olsen, Chodat, pour ne citer que les principaux, ont, d'une façon générale, négligé d'accompagner leurs déterminations de pH du sol par un dosage de calcaire. Cependant, il nous est apparu que ces deux mesures se complètent parfaitement, tant pour comprendre et corriger la réaction du sol, que pour interpréter l'association des espèces végétales.

L'amplitude d'accommodation à la réaction du sol ou amplitude pH, proposée par Chodat pour indiquer l'habitat naturel des plantes, est à **retenir**. Le renseignement obtenu sera précieusement renforcé par l'indication de la teneur en calcaire correspondante ainsi que nous le démontrerons un peu plus loin.

*
* *

En résumé, nous devons retenir de cet exposé d'ensemble, malgré son imperfection, que l'acidité du sol n'est pas toujours due aux acides libres, mais, le plus souvent à un défaut de bases, en l'espèce le carbonate de chaux.

L'acidité du sol n'est pas nécessairement nuisible à toutes les plantes. Elle diminue pourtant le rende-

ment de la plupart des grandes cultures, à l'exception de quelques-unes comme la pomme de terre, le seigle, l'avoine, etc., qui en tirent un certain avantage.

L'aération du sol provoquée par les différentes techniques culturales suffit parfois à faire disparaître l'acidité. En tout cas, cette dernière est toujours corrigée par un apport raisonné de calcaire dont le précieux pouvoir tampon neutralise rapidement les effets néfastes du déséquilibre des ions H^+ et OH^- .

L'activité microbienne, en général, et surtout le cycle de la nitrification se trouvent fortement aidés par l'utilisation du fumier et des engrais verts pourvu que le terrain ait une réserve suffisante de sels tampons. La nitrification enrichit le sol en azote soluble et permet, en outre, aux phosphates naturels de prendre une forme assimilable.

Il convient aussi de ne pas oublier que la fertilité d'une terre est en rapport direct avec l'activité de sa flore microbienne aérobie, et, par voie de conséquences, en raison inverse avec l'acidité de la flore anaérobie, cause d'acidité.

L'action nocive des composés de l'aluminium disparaît par l'emploi d'engrais phosphatés. Le phosphate d'alumine insoluble qui prend naissance constitue par dissociation, une excellente source de phosphore pour les plantes.

L'agriculteur a le plus grand intérêt à connaître les répercussions que peut avoir l'usage des engrais chimiques sur la réaction du sol. Les uns sont alcalins ou susceptibles de développer une réaction alcaline; d'autres sont acides ou physiologiquement acides. On

devra les utiliser, à bon escient, pour chaque culture et cela pour de multiples raisons, dont la première est d'éviter un inutile gaspillage d'argent, et, la seconde, plus durable, de ne pas ruiner la puissance biogénétique du sol pour de longues années.

La solution nette de tous ces problèmes, d'une importance biologique pure, est susceptible d'avoir une répercussion pratique sur l'économie des peuples pour qui l'agriculture est, aujourd'hui surtout, une nécessité sociale de premier ordre.

C'est la petite propriété qui joue le rôle le plus considérable dans l'exploitation du sol national. C'est chez elle qu'il importe surtout de faire pénétrer les notions et les faits acquis dont l'application, si elle était généralisée, pourrait avoir sur la production les plus heureuses conséquences. Les améliorations agricoles reposent sur des données scientifiques qu'il est utile de porter à la connaissance des cultivateurs.

Aussi, dans la partie qui va suivre, nous avons étudié, au laboratoire, l'influence de l'acidité ionique sur le développement des plantes très distantes les unes des autres dans la classification botanique.

Mais nous n'avons eu garde d'oublier que le laboratoire, quelles que soient la perfection et l'amplitude des techniques utilisées, ne peut réaliser, à lui seul, toutes les conditions naturelles de la vie des plantes. C'est pourquoi, au cours d'excursions botaniques fort instructives à travers la région lyonnaise, nous avons prélevé des matériaux destinés à souligner que les nouvelles acquisitions relatives à l'acidité

ionique avaient une grande importance pratique et corroboraient les observations d'un empirisme millénaire.

Mais, de toute évidence, nous n'avons pas eu la prétention de tout solutionner, mais celle, plus modeste, de resserrer, si possible, les données du problème.

DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE V

Influence de la réaction ionique sur la germination

L'influence de la réaction acide ou alcaline sur la germination a été étudiée par de nombreux physiologistes. Leurs recherches ont abouti à des résultats très intéressants, quoique parfois contradictoires. La raison de leurs différences d'interprétation est, sans doute, attribuable aux méthodes imparfaites dont disposaient ces chercheurs pour leurs mesures. Toutes leurs expériences ont été faites en fonction de l'acidité potentielle. Or, nous savons qu'en dehors de l'influence propre à celle de la molécule d'acide ou d'al-

cali envisagé, il en existe une autre considérable relevant des ions H^+ et OH^- .

Afin de préciser l'action de l'acidité ionique et de déterminer l'amplitude de pH à laquelle se produit la germination, nous avons institué les expériences suivantes avec le pois, le blé et le seigle.

TECHNIQUE EMPLOYÉE. — Dans une série de cristallisoirs nettoyés à l'aide d'une solution sulfochromique et soigneusement rincés, nous avons disposé du coton hydrophile bien lavé à l'eau bidistillée. Ce coton a été ensuite imbibé de solutions de pH bien ajustées avec des acides et des bases, variant pour chaque expérience.

Afin d'éviter d'introduire les éléments étrangers et, par là même, de fausser le pH des solutions, nous avons pris la précaution de nettoyer les graines mises en expérience par un séjour de 10 minutes dans l'eau distillée.

Expériences de germination en fonction du pH

a) AVEC SO_4H_2 ET KOH :

		pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
		3,8	4,4	5,3	6,5	7,3	7,9	8,5	9,2
Pois	Longueur des racines en m/m	10	35	36	34	40	44	42	21
Blé		19	42	46	46	48	47	47	27
Seigle		25	46	45	48	48	46	45	28

Observations générales. — L'expérience, qui a duré 8 jours, a porté sur 6 grains. Le développement a été

noté en prenant pour base la longueur moyenne des racines. On a pris la précaution de recouvrir les cristallisoirs d'un entonnoir de verre afin d'éviter les poussières et de maintenir une humidité favorable au développement des plantules.

b) AVEC PO_4H^3 ET $\text{Ca}(\text{OH})^2$:

		pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH
		3,7	4,3	5,5	6,6	7,4	8,2	8,7	9,4
Pois	Développe- ment des racines en m / m	21	30	35	45	46	45	47	30
Blé		23	35	42	50	50	50	49	25
Seigle		24	46	52	51	50	50	50	20

Observations. — L'expérience a porté, comme précédemment, sur 6 grains. Avec le temps, à pH 4, les racines deviennent flasques, sécrètent une matière visqueuse, preuve manifeste de la dégénérescence des tissus fâcheusement influencés par l'acidité.

Dans toute la zone de l'alcalinité, on observe des racines trapues, vigoureuses, avec nombreuses ramifications, alors qu'en milieu acide, la racine principale ne donne presque pas de bourgeonnements.

c) AVEC HCl ET NaOH :

		pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	pH	
		4	4,8	5,5	6,5	7,3	8,0	8,8	9,3	
Pois		Longueur	12	27	36	38	41	42	40	20
Blé		des racines	15	35	39	43	44	44	43	24
Seigle		en m/m	18	37	40	45	45	45	42	26

L'acide chlorhydrique est moins bien supporté que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. Quant à la

soude, elle ne paraît pas se comporter autrement que la potasse.

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — L'amplitude de bonne germination oscille entre les pH 4,5 et 8,5, avec un avantage marqué en faveur de la réaction faiblement alcaline. Le pois marque des préférences très nettes pour la zone des pH allant de 7 à 8,5. Le seigle supporte mieux l'acidité; le blé a des appétances moins marquées, cependant son développement est régulier aux pH oscillant autour du point neutre.

Toutes ces constatations concordent d'ailleurs parfaitement avec les indications fournies par la grande culture.

Boettger, en 1875, avait déjà signalé l'effet bienfaisant de l'alcalinité, en faisant connaître un procédé simple et énergique pour hâter la germination. Son procédé, un peu aléatoire et surtout imprécis, consistait à asperger les graines avec une solution étendue d'ammoniaque, de soude ou de potasse. L'activation se faisait surtout sentir pour les graines dont la germination est difficile, car le traitement a l'avantage d'accélérer le gonflement de l'albumen corné.

Pour Windish, au contraire, la réaction produite par l'eau de chaux même très diluée, diminue nettement l'énergie germinative et, par voie de conséquence, le chaulage était, selon lui, à déconseiller, au moins en ce qui concerne les semences en germination.

Les résultats que nous avons enregistrés en zone alcaline avec l'eau de chaux ne correspondent pas

avec ceux de Windish. Il est probable que, ne disposant pas de mesures précises de la réaction, Windish a intoxiqué ses graines par une trop forte alcalinisation de son milieu.

L'effet bienfaisant de l'eau de chaux, dans l'intervalle de pH 7,0 à 9,0, ne fait pas de doute pour nous; elle neutralise les acides organiques, dès leur formation, et empêche la réaction de franchir en zone acide. De plus, en fixant l'acide carbonique de l'air, elle présente à la jeune plantule, sous forme de bicarbonate, une source de carbone facilement diffusible et assimilable.

L'influence fâcheuse de l'acidité avait été constatée aussi par Claudel et Crochetelle qui avaient admis qu'à la dose de 1 pour mille, l'acide sulfurique arrête la germination de la plupart des graines. Ils avaient eux-mêmes observé les bons résultats obtenus avec les engrais basiques qui préviennent l'acidité.

Sigmund est de l'avis de Claudel et Crochetelle quant à l'influence de l'acidité, mais il condamne également les bases et, pour lui, l'optimum pour la germination, c'est la neutralité.

Les recherches de Mlle Promsy aboutissent à des résultats différents. Elles démontrent que bon nombre de graines sont heureusement favorisées par la présence d'acide dilué dans le milieu où elles se trouvent, qu'il s'agisse d'acide minéral ou organique. L'apparition des plantules a lieu plus tôt que dans l'eau ordinaire. Mlle Promsy fait, cependant, remarquer que les graines qui profitent le mieux de l'acidité ambiante sont celles à fruits charnus, acides et, naturelle-

ment, il convient de supposer qu'il s'agit là d'une adaptation aux conditions naturelles.

Maquenne et Demoussy prouvent par des expériences rigoureuses, qu'en général, tous les acides à la dose de 0,50 pour 1000 sont nuisibles à la germination. Si, dans certains cas, on obtient des résultats favorables, cela est dû à la proportion élevée de graines par rapport aux liquides mis en expérience, ce qui se traduit par une neutralisation partielle de l'acidité grâce aux substances minérales et particulièrement au calcium contenu dans les téguments.

Les expériences de ces mêmes auteurs, avec des solutions de carbonate de soude, se sont montrées inoffensives aux mêmes dilutions (0,50 pour mille) sur la germination.

Les bons résultats obtenus avec l'eau de chaux sont dus, évidemment, à la prédominance des ions OH^- sur les ions H^+ , mais aussi pour une bonne part à l'ion calcium lui-même comme l'ont démontré les intéressantes recherches de Mlle Robert, de Maquenne et Demoussy et de Cerighelli.

Les expériences de germination faites par Micheels dans les deux compartiments d'un voltamètre aboutissent aux mêmes conclusions que les nôtres. Le liquide de l'anode où se forment des traces d'acide chlorhydrique s'est montré moins favorable que celui de la cathode où existent des traces d'alcali.

Les conséquences pratiques qui découlent de nos expériences démontrent qu'il faut éviter, au moment des semailles, le contact des semences avec des engrais acidifiants qui abaisseraient brutalement le pH dans une zone défavorable à la germination,

Acidité formée dans les grains de blé en germination

On vient de constater la fâcheuse influence des milieux acides sur la germination. Si cette dernière ne se manifeste qu'à un taux assez bas $\text{pH} = 4,5$, il n'en reste pas moins que les résultats obtenus dans l'ensemble de la zone acide, sont nettement inférieurs à ceux enregistrés pour la zone neutre ou alcaline.

Le grain de blé renferme quelque acidité naturelle, puisque les farines, mêmes les plus fraîches, en contiennent une certaine proportion, faible il est vrai, variant suivant leur origine de 0 gr. 010 à 0 gr. 025 %. C'est pourquoi nous nous sommes demandés quelle pourrait être la variation de cette acidité pendant la germination du grain.

Pour le vérifier, nous avons fait l'expérience suivante :

2 grammes de blé, soigneusement lavé avec de l'eau neutre pour le débarrasser de toute substance minérale adhérente aux téguments, ont été mis à germer sur du papier filtre de Durieux exempt d'impuretés et imbibé d'eau rigoureusement neutre.

Après germination, on a séparé la tigelle et les grains ont été triturés dans un mortier avec 20 c/c d'alcool bien neutre. Après filtration, on a déterminé l'acidité sur 10 c/c de liquide correspondant à 1 gr. de blé, en se servant de liqueur alcaline N/100. On a pris la précaution de retrancher du résultat obtenu la quantité de liqueur titrée nécessaire pour obtenir le virage avec l'alcool témoin.

Le titrage a été fait en utilisant la phénolphtaléine, comme réactif indicateur.

L'acidité exprimée en SO^4H^2 pour 1 gr. de blé en germination, a été de 0 gr. 001, soit 0 gr. 10 %, quantité de beaucoup supérieure à celle trouvée dans la farine elle-même.

Le pH du filtrat a été trouvé égal à 5,8.

CONCLUSIONS. — Pendant la germination, il se développe une acidité très nette, au moins 3 fois supérieure à celle préexistant dans le grain de blé. Toutefois, cette acidité est telle que le pH ne se trouve pas abaissé au-dessous de 5,8.

Ce qu'il importe de retenir de cette expérience, c'est la nécessité de maintenir dans le sol les bases nécessaires pour assurer la réaction neutre ou faiblement alcaline du milieu biologique de la plante.

Sécrétion des racines et pH

On connaît l'expérience classique de la corrosion du marbre par les sécrétions acides des racines.

Nous avons mesuré, par les expériences suivantes, l'intensité de cette acidité à l'aide des indicateurs de Clark incorporés à des milieux appropriés. Voici comment nous avons procédé :

Des pois, des grains de blé ont été mis à germer séparément sur un milieu gélosé, de consistance convenable, amené à pH 7,0, par addition de liqueur alcaline titrée en présence d'une quantité suffisante de bleu de thymol pour produire une bonne

teinte. Au fur et à mesure du développement des racines, l'indicateur a nettement viré du bleu au jaune, amenant le pH au voisinage de 5,8 à 6,0. La même expérience faite avec le rouge de méthyle donne des résultats qui vérifient les précédents.

Dans le milieu gélosé additionné de teinture de tournesol sensibilisée, la sécrétion des racines de blé ou de pois fait virer la teinte au rouge violacé. On obtient les mêmes résultats, encore plus nets, sur coton hydrophile bien purifié, imbibé d'eau amenée à pH 7,0 et additionnée d'une quantité suffisante d'indicateur au pourpre de bromo-crésol.

La production de sécrétions acides par les racines est un fait général qui se retrouve dans les nombreuses expériences de Coupin. Cet auteur précise qu'elles se font, non par les poils radicaux, mais par les cellules superficielles de l'écorce, particulièrement au point où l'écorce a été blessée.

CONCLUSIONS. — Les sécrétions des racines sont à réaction faiblement acide (pH 6,0). De ce fait, il peut s'accumuler dans le sol, mal pourvu de bases, des composés acides à faible pouvoir d'ionisation, sans grand danger, par conséquent, pour la végétation. Il est nécessaire qu'il en soit ainsi, sinon la plante éprouverait les plus grandes difficultés, malgré le correctif apporté par les bases, à lutter contre l'auto-intoxication.

CHAPITRE VI

Végétation du blé sur milieu artificiel en fonction du pH

Dans les expériences précédentes de germination du blé, nous avons établi l'importance de la réaction ionique et déterminé dans quelles limites de pH elle se fait sentir.

Poursuivant nos recherches dans le même ordre d'idées, nous avons transporté des plantules de blé, débarrassées de leurs cotylédons épuisés, sur des milieux nutritifs dont le pH a été ajusté à toute une échelle de valeurs allant de pH 3,0 à pH 9,0.

Nous nous sommes donné comme but d'établir :

1° L'amplitude de pH supportée par le blé en végétation ;

2° Les modifications apportées à la réaction du milieu nutritif par les plantes supérieures.

TECHNIQUE. — Nous avons fait usage d'éprouvettes de 200 c/c que nous avons remplies de liquide de

Knop, à la concentration optima, et modifié par addition d'acide sulfurique ou de potasse de façon à couvrir, par fractions, l'échelle des pH de 3 à 9. Pour maintenir les plantules de blé, en position normale sur le liquide, nous les avons disposées sur des radeaux constitués par du tulle et des couronnes de liège. De cette façon, les racines plongent convenablement dans le liquide nutritif.

Végétation du blé " Le bon fermier " sur milieu de Knop en fonction du pH

pH initial	4,2	4,5	5,2	6,0	7,2	7,8	8,8	9,2
pH final	6,4	6,4	6,6	6,6	6,6	6,6	7,0	9,0

RÉSULTATS. — L'amplitude de végétation s'étend de pH 4,2 à pH 9,0. Cette constatation concorde d'ailleurs avec celle que nous avons faite dans l'étude de la germination du blé. Le pH du milieu est modifié et ramené vers la neutralité. L'aspect des racines varie suivant la réaction du liquide où elles ont poussé : en zone acide, elles sont courtes, robustes, avec des radicelles à peine ébauchées ; en zone alcaline, elles sont nettement plus longues, filiformes, avec de nombreuses ramifications. Une expérience faite avec de l'acide chlorhydrique a démontré que cet acide est un poison pour les plantes supérieures. J. de Coulon avait également observé un pareil inconvénient, en cherchant à cultiver le *Nardus stricta* sur milieu acidifié par l'acide chlorhydrique.

Végétation du blé " Poulard " sur milieu Detmer en fonction du pH

pH initial.	2,8	3,4	4,6	6,2	6,8	7,0	8,2	9,0	9,3
pH final .	3,0	3,8	6,6	6,6	6,7	6,6	6,8	7,2	8,0

La réaction du milieu a été modifiée comme précédemment par addition d'acide sulfurique ou de potasse. La durée de l'expérience a été de 30 jours.

RÉSULTATS. — A pH 2,8, il ne se produit pas de végétation. De pH 3,4 à 4,5, la végétation est malade. L'amplitude de croissance oscille entre pH 4,5 et 9,0. Comme dans l'expérience précédente, la réaction est ramenée vers le pH 7, ce qui démontre que la végétation des plantes supérieures modifie la réaction du milieu pour la faire converger vers le point neutre. Le pH des tubes témoins n'a pas subi de modifications pendant toute la durée de l'expérience.

Végétation du seigle sur sable imprégné de liquide de Detmer et de gel de silice

La silice joue chez les plantes un rôle très important comme élément de soutien. On l'y rencontre en proportion variable suivant l'âge et les conditions de croissance de la plante. On retrouve le silicium dans le règne animal, chez certains ordres inférieurs qui l'utilisent pour la formation de leur squelette. On le retrouve également en petites quantités dans les tissus des animaux supérieurs.

Nous avons, dans l'expérience suivante, offert au seigle de la silice sous forme de gel, afin de déterminer si, sous cette forme, la silice est plus facilement absorbée par les racines des plantes :

2 verres à expérience ont été remplis de sable lavé. Le premier a été additionné de gel de silice et l'autre a servi de témoin. Les grains de seigle mis en germination sur ce sable ont été entretenus en végétation par des arrosages assez fréquents de liquide de Detmer dépourvu de silicate. A la fin de l'expérience qui a duré 20 jours, les racines lavées ont été triturées avec de l'eau distillée dans un mortier d'agate afin de libérer le suc cellulaire et de faire la recherche de la silice.

Il ne saurait être question, dans cette expérience, de faire un dosage gravimétrique exact de silice par insolubilisation à l'aide des acides minéraux, mais seulement de déterminer, qualitativement, la présence de silice par comparaison entre les plantes qui ont poussé sur sable additionné de gel et les plantes servant de témoins.

Nous avons fait emploi de la méthode colorimétrique d'Isaacs qui offre, entre autres avantages, celui de n'exiger que peu de matière, d'être rapide, d'une application générale, sauf en présence de fer. Nous nous bornerons à indiquer le principe de cette méthode susceptible de rendre des services dans les recherches de biologie végétale, car elle permet de mettre en évidence des traces infinitésimales de silice. Les silicates et les phosphates forment avec le molybdate d'ammonium en solution acide, un silico et un phos-

phomolybdate jaunes et ceux-ci, par réduction au moyen du sulfite de sodium, donnent des composés bleus. En présence d'une concentration convenable d'acide acétique, le silico molybdate seul prend naissance.

RÉSULTATS. — Notre expérience démontre que la recherche de la silice, par la réaction colorimétrique d'Isaacs, est nettement en faveur des jeunes plantes de seigle qui ont végété sur sable imprégné de gel. C'est peut-être bien sous forme de gel que les plantes puisent dans leur rhizosphère la silice qui imprègne leurs tissus. La facilité avec laquelle les silicates donnent des gels, même sous l'influence des acides les plus faibles, tel que l'acide carbonique, nous paraît autoriser cette hypothèse.

Végétation du pois sur sable et milieu Detmer en fonction du pH

Des pois « plein le panier » ont été mis en germination dans des pots en terre remplis de sable lavé et fréquemment arrosés de milieu de Detmer dont la réaction a été modifiée avec de l'acide sulfurique et de la potasse de façon à donner les pH suivants :

4,5 5,0 6,0 7,0 7,5 8,0 9,0.

L'expérience a été arrêtée après 25 jours. Elle démontre que l'amplitude de végétation du pois est bien plus réduite que celle du blé et que la réaction légèrement alcaline paraît être plus favorable, ce que

l'expérience culturale a, d'ailleurs, démontré de son côté.

L'examen de la photographie ci-jointe est très démonstrative en ce qui concerne l'influence de la réaction ionique dans le cas du pois. La végétation est vigoureuse au voisinage de la réaction neutre. Elle devient rapidement malingre et souffreteuse dès que l'on s'écarte de pH 7,0.



CULTURE DU POIS SUR MILIEU DE DETMER

(En fonction du pH)

CHAPITRE VII

Culture des moisissures sur milieu de Raulin en fonction du pH

Nous venons de voir que le développement des plantes supérieures est étroitement sous la dépendance de la réaction ionique.

Les moisissures, qui ont une prédilection marquée pour l'acidité, ont-elles, par contre, de l'aversion pour l'alcalinité ? Dans quelle mesure l'assimilation des divers éléments du milieu nutritif est-elle influencée par la concentration en ions hydrogène ? C'est ce que nous avons voulu examiner dans les expériences suivantes, en déterminant :

1° L'amplitude de pH tolérée par *Sterigmatocystis nigra* ;

2° L'assimilation des ions NH_3 , P_2O_5 , N_2O_5 , en fonction du pH.

TECHNIQUE. — Nous nous sommes adressés au milieu de Raulin que nous avons réparti, par quantité de 250 c/c, dans des verres à expérience, après avoir titré les éléments à étudier. Nous avons modifié, dans le sens désiré, la réaction par addition d'acide ou d'alcali et déterminé soigneusement le pH par la méthode colorimétrique.

Ensuite, nous avons introduit, exactement, 200 c/c de chacun de ces milieux dans des ballons d'un 1/2 litre, bien propres. La stérilisation des milieux a été assurée par tyndallisation et l'ensemencement a été réalisé en ajoutant, avec toutes les précautions d'usage, 1 c/c d'une suspension de spores provenant d'une culture pure. La durée de l'expérience a été de 30 jours, à la température de 20°.

La culture a été séparée, par filtration, et mise à sécher jusqu'à poids constant à l'air libre. Sur le liquide filtré et ramené au volume initial, nous avons pratiqué les dosages des éléments étudiés par les méthodes suivantes, décrites dans les ouvrages spéciaux d'analyse chimique :

L'azote ammoniacal a été dosé par la méthode à l'hypobromite de soude ; l'acide phosphorique, par le procédé à l'acétate d'urane, en présence de teinture de cochenille, comme réactif indicateur. L'acide azotique, transformé en dérivé nitré du phénol, a été colorimétré par comparaison avec une solution type de nitrate.

Culture du *sterigmatocystis nigra* en fonction du pH sur milieu de Raulin modifié par SO^4H^2 et KOH

(assimilation des ions NH_3 , P^2O_5 , N^2O_5)

pH initial	1,5	2,0	2,5	3,2	5,2	7,8	9,5	1
pH final	1,5	2,0	2,5	3,0	3,0	3,2	3,0	
Azote initial (en NH_3)...	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	
Azote final (en NH_3)...	0,35	0,10	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	
P^2O_5 initial	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	
P^2O_5 final	0,24	0,08	0,09	0,13	0,13	0,13	0,15	
N^2O_5 initial (en NO_3K)..	3 gr.	3 gr.	3 gr.	3 gr.	3 gr.	3 gr.	3 gr.	
N^2O_5 final (en NO_3K)...	2,50	0,40	0,50	0,45	0,60	0,55	0,50	
Poids de récolte séchée à l'air libre à poids constant	0,20	1,50	1,60	1,75	1,60	1,60	1,55	

RÉSULTATS. — L'amplitude de pH supportée par le *Sterigmatocystis nigra* va de pH 2,0 à 9,5. La réaction est ramenée sous l'influence de la végétation vers le pH 3,0 qui paraît être la réaction optimum du milieu. C'est d'ailleurs sensiblement l'acidité ionique présentée par le liquide de Raulin.

Notons que Bach, dans ses recherches sur la nutrition azotée de l'*Aspergillus repens*, de Bary, a, de même, constaté l'acidification du milieu par absorption sélective des cations.

L'assimilation de l'azote ammoniacal n'est guère influencée par le pH; elle paraît, toutefois, plus active en zone alcaline où l'ion se présente à l'état libre.

C'est, sans doute, pour la même raison que le radical P^2O^5 est plus facilement absorbé en milieu acide.

Le nitrate est également assimilé en zone acide et en zone alcaline.

A. Sartory, R. Sartory et J. Meyer ont étudié la concentration optima en ions H des milieux, dans la culture de quelques champignons inférieurs. Ils observent comme nous-même, que la récolte optima, exprimée en poids, est obtenue en zone fortement acide. La plus abondante récolte notée par ces auteurs pour l'*Aspergillus fumigatus* se produit sur milieu de pH initial voisin de 3,6. C'est sur milieu de Raulin de pH 3,2 que nous avons obtenu la meilleure récolte avec le *Sterigmatocystis nigra*.

Culture du penicillium glaucum en fonction du pH sur milieu de Raulin modifié par PO^4H^3 et KOH

Le milieu nutritif a été préparé comme précédemment, mais on a remplacé l'acide sulfurique par l'acide phosphorique. L'expérience a été limitée à mesurer l'assimilation de l'ion ammoniacal, en fonction du pH.

initial	1,4	2,0	2,5	3,2	5,0	7,4	8,8	9,2	10,2
nal	1,4	2,0	2,5	3,0	3,0	3,2	3,0	4,0	10,2
initial en ammo que	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
final en ammo que	0,55	0,54	0,15	0,15	traces	traces	traces	0,25	0,55
de récolte	»	»	1,40	1,35	1,50	1,45	1,44	0,50	»

RÉSULTATS. — L'amplitude de pH tolérée par le *Penicillium glaucum* va de 2,5 à 9,0, en légère diminution, par conséquent, sur celle supportée par le *Sterigmatocystis nigra*.

L'assimilation de l'ion ammoniacal en milieu alcalin est poussée plus activement que dans le cas précédent.

Etude comparée de l'influence des acides sulfurique, phosphorique, tartrique sur le botrytis cinerea en fonction du pH

	pH INITIAL	pH FINAL	NH ₃ INITIAL	NH ₃ FINAL	RÉCO
Raulin + SO ₄ H ₂	2,2	2,2	0,56	0,25	0,8
Raulin + PO ₄ H ₃	2,2	2,2	0,56	0,20	0,9
Raulin + acide tartrique	2,2	2,2	0,56	0,05	1,7

RÉSULTATS. — Cette expérience démontre que la réaction ionique n'explique pas tout et qu'il faudra toujours considérer l'action propre de la molécule des corps mis en expérience. En effet, à égalité de pH, l'assimilation de l'ion ammoniacal est davantage retardée par l'acide sulfurique que par l'acide phosphorique. Même aux doses très élevées (pH 2), l'acide tartrique n'a pas d'effet fâcheux sur le *Botrytis cinerea* qui consomme entièrement l'azote ammoniacal en donnant la récolte la plus élevée.

A pH 2,2, en présence d'acide minéral ou organique, le développement du *Botrytis cinerea* n'entraîne pas d'accroissement de la réaction ionique.

CHAPITRE VIII

pH du sol (Application à la région lyonnaise)

Dans la première partie de ce travail, nous avons exposé les différentes méthodes de détermination de la réaction ionique. Nous avons insisté sur la méthode colorimétrique, méthode de choix pour les déterminations à faire en pleine campagne et pour les mesures à effectuer en série, au laboratoire.

En étudiant le sol dans ses rapports avec les plantes, nous avons toujours, autant que possible, prélevé de la terre dans la rhizosphère. Lorsque nous avons examiné le sol lui-même, en dehors de toute influence causée par la végétation, nous avons soigneusement précisé les conditions dans lesquelles nous avons fait nos prélèvements.

Naturellement, nous avons, le plus souvent, profité des accidents du terrain; coupe de voie ferrée, carrières de sable, éboulements, etc.

Les échantillons de terre prélevés dans des sacs de papier n'ont généralement pas dépassé 50 gr. Cette quantité est toujours suffisante pour les recherches à effectuer. A l'arrivée au laboratoire, la terre est mise à sécher à l'air libre, sur des feuilles de papier, dans une pièce à l'abri de toute émanation pouvant apporter des causes d'erreur.

Prélèvements faits à Neyron (26 Avril 1925)

Le conglomérat calcaire de Neyron est constitué par du cailloutis cimenté dans du calcaire. Ce ciment calcaire donne le pH 8,0.

Les plantes ci-après, prélevées dans ce massif, croissent évidemment en terrain calcaire ; mais ce sol est riche en humus provenant de la végétation des chênes rabougris (garides) qui les abritent.

Dans la rhizosphère d'*Anarrhinum bellidifolium*, on mesure pH 6,0.

Sous *Globularia vulgaris*, dans une prairie, on mesure pH 7,0.

Sous le Cyste (*Cystus salvaefolius*), à l'abri de petits chênes, le pH est de 6,6.

Dans la terre prélevée sous les racines de *Buxus sempervirens*, on a pH 6,8.

Dans la terre prélevée autour des racines de *Sarothamnus scoparius*, on mesure pH 6,6.

Prélèvements faits à St-Cyr-au-Mont-d'Or,

Région calcaire (le 10 mai 1925)

A l'aide du piochon, on a dégagé les racines du *Cerasus mahaleb*; le sol prélevé assez profondément a donné pH 7,2.

Sous *Spartium junceum* arraché, on a enregistré pH 7,2.

Dans la terre vierge prélevée dans la zone du genêt d'Espagne, on a enregistré pH 7,4.

Un prélèvement fait dans une prairie envahie par *Bromus erectus* donne pH 7,0.

A la limite de la prairie précédente, dans un pré à *Carex glauca*, on a enregistré pH 7,2.

Un prélèvement effectué dans une coupe du Ciret, dans la partie culminante de Saint-Cyr-au-Mont-d'Or, a donné pH 7,4.

En résumé, toutes les déterminations de pH faites dans la région calcaire de Neyron et de Saint-Cyr-au-Mont-d'Or oscillent autour de la neutralité. Elles indiquent, par leur valeur généralement élevée, un sol richement pourvu de calcaire.

Toutes les plantes de ces deux localités, dans la rhizosphère desquelles nous avons fait des mesures de pH, croissent sur un sol neutre ou alcalin. Ces renseignements concordent d'ailleurs avec l'opinion de Magnin qui considère ces plantes comme calcicoles ou très calcicoles.

Prélèvements faits à Vaugneray-Izeron

(Région siliceuse (le 24 mai 1925))

Dans la terre prélevée dans la rhizosphère de *Calluna vulgaris* arrachée, on enregistre pH 5,2.

Sous *Scleranthus perennis*, on mesure pH 5,7.

Sous *Ornithopus perpusillus* on observe pH 5,6.

Un prélèvement fait dans la rhizosphère d'un pied de seigle a donné pH 5,6.

Sous *Trifolium subterraneum*, on mesure pH 6,2.

Un prélèvement fait dans une prairie sous *Vulpia pseudo myuros* a donné pH 6,2.

Dans un champ envahi par *Medicago maculata*, la terre prélevée, après l'arrachement d'une touffe, a donné pH = 6,4.

Sous *Prunus spinosus*, on mesure pH 6,2.

La terre provenant de la rhizosphère de *Genista scoparia* mesure pH 6,7.

Un prélèvement fait dans une terre labourée non ensemencée donne pH 6,0.

Sous *Pteris aquilina*, on enregistre pH 6,2.

La terre provenant d'une touffe de *Vaccinium myrtillus* donne pH 5,3.

Sous l'Hièble, le pH est de 6,2.

Sous *Rumex acetosella*, envahissant un champ en jachère, nous trouvons pH 6,0.

Sous *Populus tremula*, nous enregistrons pH 6,0.

Un champ de trèfle envahi par la petite oseille donne pH 6,2.

La région siliceuse se distingue nettement de la

région calcaire par un abaissement du pH qui oscille très régulièrement entre les valeurs pH 5,0 et pH 6,2.

Dans les régions calcaires, le pH se maintient toujours au-dessus de 7 et oscille entre 7 et 7,6.

Prélèvements faits au Péage-du-Roussillon (Isère)

Ayant été amené à étudier l'effet des gaz de cheminées d'usines sur le pH du sol, nous avons, à deux reprises différentes, effectué des prélèvements dans le périmètre des Usines du Rhône, à Péage-du-Roussillon.

PRÉLÈVEMENTS EFFECTUÉS EN JUIN 1925. — Sous une touffe de *Bromus*, dans la parcelle 212 du plan situé sur le plateau appartenant à l'usine, nous avons trouvé pH 6,3.

La terre située derrière la maison rouge près du camp espagnol a pour pH 6,2.

La terre appelée sur le plan « terre Seve » mesure pH 6,1.

Dans la prairie aride de l'usine, on trouve sous la petite oseille pH 6,2.

Des scories basiques blanchâtres de l'usine sont envahies par *Artemisia*. Dans la rhizosphère de cette plante, on trouve pH 7,3.

Dans la terre du jardin appartenant au camp espagnol, le pH est de 7,0. La parcelle examinée est plantée de haricots.

Le sol de la « Louze », au pied d'un pêcher malade, a le pH 6,2.

PRÉLÈVEMENTS EFFECTUÉS FIN AOUT 1925. — De la terre nue rouge prélevée dans un trou profond destiné à la plantation d'un pêcher, dans la direction sud de l'usine, mesure pH 6,6.

Des résidus de scories sur lesquels végètent en abondance des *Artemisia* donnent pH 9,0.

De la terre nue au sud-ouest des usines, près du camp espagnol a donné pH 6,4.

Un échantillon de terre prélevé dans un champ cultivé portant des pêchers a donné pH 6,2.

Un prélèvement effectué dans un verger au sud-ouest du camp espagnol, présentant des pêchers en mauvais état, a donné pH 6,4.

Au-dessous des scories blanches de l'usine, la terre mesure pH 7,4.

Dans la vigne « Sève », on mesure pH 6,4.

RÉSULTATS. — Dans le sol caillouteux et sablonneux avoisinant les Usines du Rhône à Péage-de-Roussillon, le pH oscille d'une façon générale entre 5,0 et 6,4. On a relevé des valeurs semblables pour la région siliceuse de Vaugneray-Izeron. Cela tend à démontrer que les émanations des cheminées d'usines ne contribuent pas, du moins dans le cas qui nous occupe, à l'acidification du sol.

Nous nous proposons de compléter ultérieurement cette étude en établissant la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus avec des terrains de même origine, mais hors d'atteinte des fumées d'usines.

pH des terrains marécageux (Application au Marais des Echets)

Le marais des Echets constitue un reliquat de lac de moraine. Le canal d'écoulement, artificiellement pratiqué, qui constitue le « ruisseau de Rochetaillée », ne suffit pas à assurer le dessèchement complet à cause de l'insuffisance de pente de la zone marécageuse. Ce lac se trouvait immédiatement en arrière de la moraine mindélienne que jalonne, à l'ouest, la route nationale qui passe à Lyon et Bourg avec le village de Mionnay, au nord, et le hameau des Echets, au sud; ces deux localités limitent de ce côté la portion restée marécageuse.

Il se forme dans cet étang de la tourbe qui a été exploitée à diverses reprises. Cette tourbe ne provient pas de Sphaignes qui supportent, d'après Allorge, une acidité élevée variant de pH 3,9 à pH 6,8. Les autres mousses, telles que les *Hypnum*, y sont très rares. Elle se produit donc aux dépens de *Monocotylédones*, tels que *Carex*, *Juncus*, *Typha*, *Phragmites*, etc. On sait que l'évolution de la flore, autrement dit « les Successions » sont fort différentes dans les deux cas: tourbière à *Sphaignes* et tourbière à *Carex*.

Notre intention est d'apporter une contribution à l'étude de l'influence de la concentration en ions hydrogène du milieu sur les formations végétales, en terrain marécageux, par l'examen du cas particulier des Echets.

(1) Ce travail a été fait en étroite collaboration avec M. le Professeur BEAUVÉRIE.

Les prélèvements ont été faits à deux reprises : les 14 juin et 21 septembre 1925, soit dans la terre de la rhizosphère des plantes considérées, soit dans le sol nu, soit dans l'eau.

L'eau du marais est nettement neutre ou alcaline :

Eau du canal de déversement	pH = 7,2
Eau de la grande tranchée d'exploitation de la tourbe	pH = 7,3
Eau de l'étang dans la zone des Carex	pH = 7,7

Nos mesures concordent avec l'opinion de Car, pour qui les eaux naturelles, même celles qui proviennent des terrains tourbeux, ne contiennent pas d'autre acide que l'acide carbonique capable d'abaisser le pH.

L'acidité d'une eau de source peut être de pH 6,4, tandis que celle du ruisseau qui en provient peut atteindre un pH voisin de 8,0, en équilibre avec la concentration atmosphérique de l'acide carbonique. La concentration des eaux douces tend à augmenter en hiver et à diminuer en été, ce qui s'explique parfaitement par le coefficient de solubilité de l'acide carbonique, en fonction de la température.

Lorsque la végétation devient plus dense, au sein de l'eau, on voit le pH s'abaisser :

Eau d'un bassin à <i>Comarum palustre</i>	pH = 6,6
Eau de la <i>Phragmitaie</i> avec <i>Thypha</i>	pH = 6,4

Si, maintenant, nous considérons le pH de la boue argileuse immergée sous l'eau nous le voyons s'abaisser encore :

Boue prélevée dans la grande tranchée d'exploitation au niveau de la rhizos- phère de <i>Potamogeton natans</i>	pH = 6,6
Boue du bassin à <i>Phragmitaie</i>	pH = 6,4
Tourbe en formation au bord de l'étang ..	pH = 6,0
Tourbe en formation sous l'eau	pH = 5,8

Par contre, lorsque la tourbe est formée, exploitée et desséchée, le pH de cette tourbe retourne à la neutralité. C'est ainsi que l'on relève les chiffres suivants, dans les massifs de tourbe alignés sur la tourbière :

A la surface	pH = 7,0
A 0,10 de profondeur (humidité plus grande)	pH = 6,8

Demolon et Mlle Dupont ont constaté de leur côté que l'acidité de la tourbe est faible pH = 7,0, quelle que soit la profondeur du prélèvement examiné.

En somme, le milieu constitué par l'étang est neutre et, sans doute, favorable, de ce fait, à la vie des microbes qui entreront en jeu dans la formation de la tourbe. Une faible acidification se produit dans les parties profondes des plantes enterrées dans la vase où l'aération se fait mal et où la vie microbienne anaérobie se développe. Le milieu tourbe en formation est acide du fait des fermentations qui s'y produisent. Cette acidité disparaît quand ces fermentations ont cessé d'être actives et que la tourbe est constituée. Le phénomène est particulièrement net lorsque la tourbe est séchée; la vie microbienne est sus-

pendue et ne reprendra qu'avec le retour de l'humidité et d'une façon beaucoup moins intense que lorsqu'elle était en voie d'élaboration.

La tourbe peut être exondée artificiellement, du fait de l'exploitation, comme nous venons de le voir, ou naturellement. Ce dernier cas résulte de l'assèchement par évaporation ou même d'une intervention ancienne de l'homme. Dans certaines parties de l'ancien lac, elle date de plusieurs siècles, puisque les travaux de dessèchement ont été entrepris par Philippe de Savoie, en 1841, et poursuivis dans le cours du XIX^e siècle. La plus grande partie de l'ancien lac des Echets, qui couvrait environ mille hectares, n'est plus marécageuse et se trouve occupée par des bois (Bois des Volières), des prairies et quelques cultures. Il existe aussi, au bord de la partie qui se trouve en eau d'une façon permanente, une zone soumise à des inondations temporaires correspondant aux périodes des plus grandes pluies (début de l'été, automne); l'eau est retenue plus ou moins longtemps par le fond argileux imperméable.

Etudions d'abord le cas de la tourbe exploitée et disposée en massifs allongés de 1 à 2 m. de hauteur. Elle forme un milieu sec à la surface et constitue un « espace libre » sur lequel nous avons pu suivre le phénomène intéressant du « premier peuplement ».

Les plantes qui s'installent d'abord, c'est-à-dire la première année de l'entrepôt de la tourbe, sont les suivantes :

6 et 10 juin 1925 :

<i>Polygonum hydropiper</i>	<i>Agrostis canina</i>
<i>Poa trivialis</i>	<i>Glyceria fluitans</i>
<i>Hypochoëris radicata</i>	<i>Andryale sinuata</i>
<i>Galium palustre</i>	<i>Sonchus asper</i>
<i>Ranunculus flammula</i>	<i>Lycopus europaeus</i>
<i>Lychnis Flos cuculi</i>	<i>Roripa nasturtioides</i>
<i>Veronica scutellata</i>	<i>Lolium perenne</i>
<i>Veronica acinifolia</i>	<i>Anthoxanthum odoratum</i>
<i>Cardamine pratensis</i>	<i>Phragmites arundinacea</i>
<i>Leontodon autumnalis</i>	<i>Ranunculus repens</i>
<i>Roripa amphibia</i>	Etc...

28 août :

On trouve, en outre des plantes précédentes :

<i>Odontites rubra</i>	<i>Potentilla tormentilla</i>
<i>Cirsium arvense</i>	<i>Mentha pulegium</i>
<i>Viola sp.</i>	<i>Juncus conglomeratus</i>
<i>Crepis virens</i>	<i>Solanum dulcamara</i>

Sur le pourtour immédiat du massif de tourbe se trouve une ceinture de plantes de végétation vigoureuse représentées par des colonies de *Bidens tripartitus* et des colonies de *Polygonum* variées : *P. hydropiper*, *P. lapathifolium*, *P. persicaria*.

Beaucoup de plantes croissant spontanément dans le marais peuvent donc se développer dans le milieu très particulier qui constitue la tourbe sèche.

Comment cette flore variée qui envahit ainsi la tourbe exploitée influence-t-elle le pH 7, si constant, de cette substance ? On trouve les chiffres suivants :

Rhizosphère de *Polygonum hydropiper* (cette plante vient dans la partie superficielle de la tourbe qui est particulièrement sèche) pH=7

Rhizosphère de <i>Juncus conglomeratus</i>	pH=7
— de <i>Glyceria fluitans</i>	pH=6,7
— de <i>Bidens tripartitus</i> (dans la tourbe pure)	pH=6,6
Rhizosphère de <i>Bidens tripartitus</i> (racines atteignant un banc d'argile au-dessous de la tourbe).....	pH=6,4

Dans le peuplement de ce milieu exclusivement constitué de tourbe, on assiste à une acidification très nette au fur et à mesure du développement de la végétation, mais elle est plus ou moins marquée suivant les espèces de plantes. Dans le cas de terrains tourbeux alternativement inondés ou exondés suivant le régime des pluies, nous trouvons par exemple :

Humus de Saulaie (<i>Salix cinerea</i>)	pH=6,8
Humus de Saulaie, prélèvement effectué à une plus grande profondeur	pH=6,8

Passons au cas des terrains définitivement exondés. Et d'abord la moraine formant le front de l'ancien lac : le sol qui la constitue est légèrement acide (pH=6,6) en face de la gare des Echets. Les terres dont nous allons parler maintenant appartiennent au sol qui constituait autrefois le fond du lac, avant les travaux d'assèchement poursuivis, nous l'avons dit, du XVI^e au XIX^e siècle :

Prairie le long de la route des Echets à Mionnay ..	pH=6,2
Un deuxième prélèvement dans la même prairie donne	pH=6,0
Rhizosphère de <i>Genista scoparia</i> , en s'éloignant des Echets	6,2
Rhizosphère de <i>Calluna vulgaris</i>	6,2
Aulnaie	6,0
Culture d'avoine	6,0

Il apparaît nettement que la végétation acidifie le milieu. Il semble donc, dans le cas d'une tourbière à *Carex*, telle que celle des Echets, que dans les profondeurs d'une eau alcaline ou neutre, une flore microbienne anaérobie provoque la décomposition des parties immergées des plantes, tandis que le pH décèle une acidification constante consécutive aux fermentations produites. Lorsque la tourbe est constituée, qu'elle est exploitée et séchée, ce qui correspond à une grande diminution de l'activité microbienne ou à sa suspension, le pH redevient voisin de la neutralité ($\text{pH} = 7$).

Les massifs de tourbe exploitée sont laissés en dépôt sur la tourbière ; ils se peuplent assez rapidement d'une végétation vigoureuse dont nous avons donné les éléments. Cette végétation produit l'acidification de la tourbe, à un degré qui varie suivant les espèces.

Dans les terrains tourbeux, alternativement exondés et inondés, le pH se relève par rapport à l'eau et à la tourbe sèche ($\text{pH} = 6,8$). Dans les sols définitivement exondés, l'acidification, au niveau des rhizosphères, devient plus marquée (6,2 à 6) comme c'est le cas des landes à *Calluna vulgaris* et à *Genista scoparia* ou des cultures que l'on peut pratiquer sur ces sortes de terrains : Avoine, Topinambour, Maïs, etc.

La conclusion la plus générale est que la végétation des plantes supérieures acidifie le milieu. Fernand Chodat, notamment, était arrivé à cette conclusion dans son important travail. Cette acidité est nécessaire à la dissolution des éléments minéraux du sol.

On sait qu'elle provient de l'acidité du suc radiculaire, de l'émission de CO_2 par la respiration (Stoklasa). Certaines plantes comme les *Carex*, *Typha*, *Juncus*, *Phragmites*, etc., jouissent de la propriété assez spéciale de végéter en milieu neutre ou alcalin, lequel milieu favorise le développement des microbes anaérobies qui engendreront la tourbe aux dépens des parties profondes des plantes en question. Après le moment des fermentations (pendant lequel le pH devient acide), la tourbe est elle-même alcaline ou neutre. Exondée, elle se peuple facilement d'une flore moins spécialisée que celle du marais environnant (parce qu'elle est moins exclusive aux lieux humides) qui acidifie promptement le terreau formé et le rendra apte à héberger la lande à laquelle pourra se substituer plus tard la forêt.

CHAPITRE IX

pH du sol et calcimétrie

Année 1926

Les mesures de pH faites pendant la bonne saison de 1925, nous ont permis de nous rendre compte de l'importance du rôle du calcaire dans la formation de la réaction ionique du sol. C'est pourquoi nous avons adjoint la calcimétrie à la mesure de la concentration en ions H du sol.

De la comparaison des valeurs obtenues, nous établirons la corrélation existant entre le pH du sol et sa richesse en calcaire.

Dosage du calcaire. — On dose directement le calcaire d'une façon précise et rapide, à l'aide du calcimètre de Bernard ou d'un appareil analogue. En ce qui nous concerne, nous avons transformé un azotomètre en calcimètre.

On obtient la teneur en carbonate de chaux par ce procédé, en comparant le volume d'acide carbonique dégagé par un poids donné de terre, à celui que l'on

obtient, dans les mêmes conditions de température et de pression atmosphérique, avec du carbonate de chaux pur.

Soit V le volume de CO_2 dégagé par 0 gr. 20 de carbonate de chaux pur.

Soit V' le volume de CO_2 dégagé par 1 gr. de terre tamisée et desséchée à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant.

Le pourcentage de calcaire sera déterminé par la formule :

$$C = 0,20 \frac{V'}{V} \times 100$$

Le calcimètre donne des résultats rapides et exacts. Les dosages seront d'autant plus précis que les volumes V et V' seront plus voisins. Par conséquent, si, après une première détermination, on constatait un écart sensible entre ces deux volumes, on ferait un nouvel essai en opérant sur un poids différent de carbonate de chaux ou de terre.

Cet appareil ne peut être mis en défaut que si l'on a à analyser une terre renfermant une forte proportion de carbonate de magnésie. On sait, en effet, que si l'acide chlorhydrique décompose rapidement le carbonate de chaux, il ne réagit, au contraire, que lentement sur le calcaire dolomitique. Ce cas de terre magnésienne est, d'ailleurs, exceptionnel.

Prélèvements effectués à Feyzin-Serrezin

(18 avril 1926)

- N° 1.— Dans le cailloutis de la terrasse de 90 mètres à Feyzin, on mesure :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ (1) = 0,75
- N° 2.— Alluvions contenant en abondance du cailloutis à 0,15 de profondeur :
 $\text{pH} = 7,6$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 14,29
- N° 3.— Prélèvements dans la terre située tout près de l'église de Feyzin. Cette terre ne porte pas de culture :
 $\text{pH} = 7,4$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 15,76
- N° 4.— Au delà de Feyzin dans le sol en bordure du chemin : prélèvement de terre vierge :
 $\text{pH} = 7,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 19,50
- N° 5.— Même endroit en bordure de la route :
 $\text{pH} = 7,3$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 1,58
- N° 6.— Dans la molasse de couleur rouge, à une profondeur de 20 c/m pour éviter les causes d'erreur dues au délavage :
 $\text{pH} = 7,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 19,48
- N° 7.— Prélèvement effectué dans des cailloutis amenés par le Rhône préglaciaire :
 $\text{pH} = 7,6$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 37,40
- N° 8.— Sous buis, un prélèvement fait à 0,15 de profondeur donne :
 $\text{pH} = 7,6$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 0,66
- N° 9.— Sous châtaignier, à 0,15 de profondeur :
 $\text{pH} = 5,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \text{ } \%$ = 0,56

(1) Le dosage du calcaire est exprimé en CO^3Ca pour 100 gr. de terre.

- N° 10.— Sous le même châtaignier mais à une profondeur de 0 m. 40 :
 $\text{pH} = 4,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,38$
- N° 11.— Sous le Cerisier des oiseaux, prélèvement à 0,15 de profondeur :
 $\text{pH} = 6,8$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,44$
- N° 12.— Sous Coronille dans un champ le long de la voie ferrée :
 $\text{pH} = 7,4$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 9,44$
- N° 13.— Dans la molasse, en bordure de la voie ferrée, à 0 m. 20 de profondeur :
 $\text{pH} = 7,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 23,70$
- N° 14.— Ciment calcaire provenant d'un conglomérat en bordure de la molasse :
 $\text{pH} = 7,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 28,50$
- N° 15.— Terrasse Rissienne. Champ ensemencé renfermant en abondance des cailloux roulés à Sérézin :
 $\text{pH} = 6,8$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,44$



CARTE DES PRÉLÈVEMENTS EFFECTUÉS DANS LA RÉGION
DE FEYZIN-SEREZIN

Le lieu du prélèvement est indiqué par un point noir accompagné du N° d'ordre

Prélèvements effectués
dans la région de Saint-Quentin-Fallavier
(2 mai 1926)

- N° 1.— Terrain siliceux provenant d'un dépôt glaciaire, près Heyrieux, en quittant la station :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,53$
- N° 2.— Champ d'orge près de la gare d'Heyrieux. Prélèvement dans la rhizosphère d'un pied :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,81$
- N° 3.— Champ de trèfle, en bordure de la route, en allant à Grenay :
 $\text{pH} = 6,8$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,43$
- N° 4.— Terre labourée non ensemencée, avant d'arriver à Grenay :
 $\text{pH} = 6,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,33$
- N° 5.— Dans une coupe de moraine, près de Grenay :
 $\text{pH} = 7,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 33,00$
- N° 6.— Lit de sable mêlé de cailloutis dans la moraine :
 $\text{pH} = 7,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 22,43$
- N° 7.— Conglomérat calcaire dans la moraine :
 $\text{pH} = 7,4$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 24,88$
- N° 8.— Terre végétale située au-dessus de la moraine :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,51$
- N° 9.— Propriété Guérin. Sable en coupe le long de la route :
 $\text{pH} = 5,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,33$
- N° 10.— Terre prélevée dans un sous-bois de chêne dans la propriété Guérin :
 $\text{pH} = 0,9$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,77$
- N° 11.— Dans rhizosphère de *Vulpia* poussant sur calcaire, au delà de la propriété Guérin :
 $\text{pH} = 7,3$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 46,56$

N° 12.— Prélèvement effectué dans un terrain en coupe, près du Château de St-Quentin :
pH = 7,4 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 57,70

N° 13.— Sous une touffe de genêts, le long de la route conduisant au château :
pH = 6,0 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 0,70

N° 14.— Sous un châtaignier, en bordure d'un bois de chêne, à 0 m. 25 de profondeur :
pH = 5,4 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 0,36

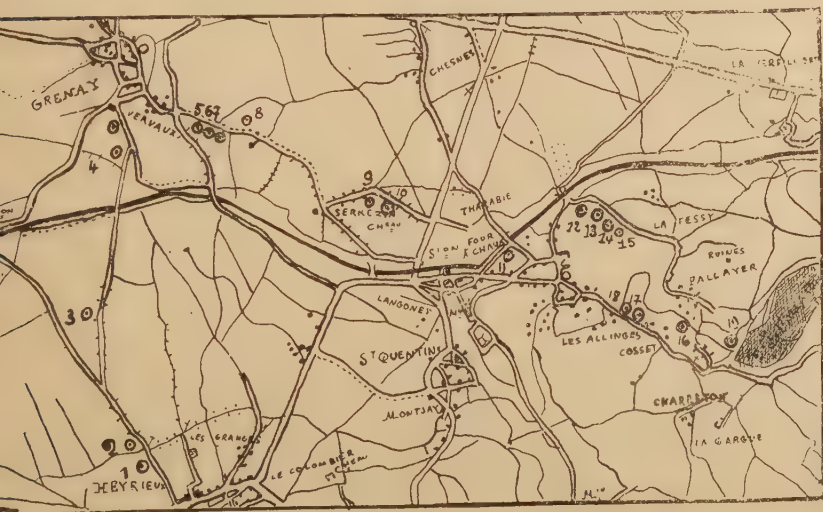
N° 15.— Sous le même châtaignier, dans une coupe, à 1 mètre au-dessous du niveau du sol :
pH = 6 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 0,67

N° 16.— En bordure de la route, en descendant du château, sous un chêne :
pH = 7,2 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 19,72

N° 17.— Un peu plus loin dans une touffe de genêts :
pH = 5,2 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 0,88

N° 18.— Tout à côté de *Genista*, sous une touffe de *Calluna* arrachée :
pH = 5,3 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = trace

N° 19.— Au bas du château, pH de l'eau de l'étang :
pH = 6,9



CARTE DES PRÉLÈVEMENTS EFFECTUÉS DANS LA RÉGION
DE SAINT-QUENTIN-FALLAVIER

Le lieu du prélèvement est indiqué par un point noir accompagné du N° d'ordre

La Verpillière. — Etang de Charamel

(Prélèvements effectués le 7 juin 1926)

- N° 1.— En sortant de la Verpillière, dans un terrain vague, sous une touffe de chiendent, à gauche de la route :
pH = 7,3 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 14,3
- N° 2.— Dans une prairie fraîchement retournée, en bordure de la route, un peu plus loin et à gauche :
pH = 7,1 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 10,7
- N° 3.— Prélèvement fait dans une coupure du canal qui longe la route, à 0,25 de profondeur :
pH = 7,3 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 36,1
- N° 4.— Prélèvement fait dans terre labourée près du canal Catelan :
pH = 7,2 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 41,1
- N° 5.— Prélèvement effectué dans une coupe du canal Catelan :
pH = 7,2 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 26,9
- N° 6.— Terre prélevée sous un pied de blé, au delà du canal Catelan :
pH = 7,2 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 44,9
- N° 7.— Prélèvement effectué dans un champ de trèfle rouge envahi par le coquelicot :
pH = 7,0 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 12,50
- N° 8.— Dans un champ de pommes de terre, à gauche de la route, près de la carrière de sable :
pH = 6,8 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 6,4
- N° 9.— Dans la moraine en exploitation :
pH = 7,2 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 16,9
- N° 10.— Dans le conglomérat, au-dessous de la moraine :
pH = 7,3 ; $\text{CO}_3\text{Ca} \%$ = 38,2

- N° 11.— Au même endroit, dans le sable en exploitation :
 $\text{pH} = 7,4$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 47,8$
- N° 12.— Prélèvement de sol dans une coupe de terrain, près de cette même carrière :
 $\text{pH} = 7,3$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 3,6$
- N° 13.— Prélèvement de terre nue à Frontenas :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 31,6$
- N° 14.— Terre en coupe, en bordure du sentier qui s'éloigne de Frontenas :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 11,90$
- N° 15.— Terre prélevée à 15 c/m. de profondeur dans une prairie, en bordure de ce sentier et à gauche :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,0$
- N° 16.— Prairie en arrivant sur le mamelon. Sous globulaire :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 6,50$
- N° 17.— Au même endroit, sous une touffe de *Calluna* abritée par le genévrier :
 $\text{pH} = 6,8$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = \text{trace}$
- N° 18.— Carrière de sable, en quittant le mamelon, en descendant :
 $\text{pH} = 7,3$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 18,4$
- N° 19.— Prélèvement opéré dans un espace envahi par *Iberis pinnata* et par *Helychrisum stoechas* :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 21,4$
- N° 20.— Sous *Glaudinia fragilis* près de l'étang :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 11,3$
- N° 21.— Dans une terre labourée, en bordure d'un champ de blé :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,63$

pH DE L'EAU D'ARROSAGE DE LA PLAINE DE LA VERPILLÈRE. — a) L'eau du petit canal longeant la route, en quittant la Verpillère, a pour pH 7,2.

b) Un prélèvement fait dans le marécage en bordure de la route, au voisinage d'un bouquet d'iris pseudo-Acorus, a donné pH 6,8.

c) L'eau du canal Catelan mesure pH 7,2.



CARTE DES PRÉLÈVEMENTS EFFECTUÉS DANS LA RÉGION
DE LA VERPILLIERE
(Etang de Charamel)

Le lieu du prélèvement est indiqué par un point noir suivi du N° d'ordre

Région de Charbonnières-Limonest

(21 mai 1926)

N° 1.— Sous genêts, le long de la route à droite après avoir quitté le Casino de Charbonnières :

pH = 5,6 ; CO^3Ca % = traces

N° 2.— Prélèvement dans le sous-bois, en continuant le long de la route :

pH = 5,1 ; CO^3Ca % = traces

N° 3.— Prélèvement en arrivant sur le plateau, sous une touffe de chiendent :

pH = 5,1 ; CO^3Ca % = traces

N° 4.— Dans une terre labourée, sur le plateau :

pH = 5,8 ; CO^3Ca % = traces

N° 5.— Dans un champ de seigle envahi par la petite oseille :

pH = 5,5 ; CO^3Ca % = 1,03

N° 6.— Dans un pré, sous petite oseille, au voisinage d'un buisson de genêts :

pH = 5,5 ; CO^3Ca % = traces

N° 7.— Dans une champ de pommes de terre, à la « Bêfe » :

pH = 5,0 ; CO^3Ca % = 0,51

N° 8.— Dans un champ de très beau trèfle portant, de-ci de-là, de la petite oseille, situé en bordure du sentier conduisant à Dardilly-le-haut :

pH = 5,5 ; CO^3Ca % = 0,70

N° 9.— Champ de fraises envahi par la petite oseille :

pH = 5,4 ; CO^3Ca % = 0,38

N° 10.— Prélèvement dans la rhizosphère d'un pied de seigle :

pH = 6,5 ; CO^3Ca % = 0,76

- N° 11.— Le long du sentier conduisant à Dardilly
sous un massif de genêts :
 $\text{pH} = 5,4$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,02$
- N° 12.— Prairie en arrivant à Dardilly-le-Haut :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,40$
- N° 13.— Dardilly-le-Haut. Terre rouge avec concrétion calcaire provenant d'un défoncement du sol :
 $\text{pH} = 7,4$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 57,75$
- N° 14.— En quittant Dardilly-le-Haut. Terre labourée le long du sentier conduisant au tramway :
 $\text{pH} = 7,1$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,2$
- N° 15.— Plus loin, le long de la grande route. Terre à brique :
 $\text{pH} = 7,1$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 2,28$

**Prélèvements effectués dans les régions
de Ste-Foy, Francheville et Tassin**

- N° 1.— A Ste-Foy, chemin de l'Hormet. Prélèvement effectué dans la couche morainique, à 0 m. 20 de profondeur, dans une tranchée destinée à recevoir des conduites à gaz :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 5,76$
- N° 2.— Au même endroit, à 1 mètre de profondeur, dans la terre glaise :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,76$
- N° 3.— Chemin de l'Hormet, dans un champ d'orge, la terre de la rhizosphère d'un pied mesure :
 $\text{pH} = 6,6$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,25$
- N° 4.— L'examen du sol prélevé dans la rhizosphère d'un pied de pommes de terre a donné :
 $\text{pH} = 6,5$; $\text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,50$

N° 5.— Dans un champ de luzerne, à 0 m. 20 de profondeur, on mesure :

$$\text{pH} = 6,8 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 1 \text{ gr.}$$

N° 6.— On mesure dans la rhizosphère d'un pied de maïs :

$$\text{pH} = 6,6 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,70$$

N° 7.— Dans la boue glaciaire d'une carrière en exploitation au delà de Ste-Foy, on mesure :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 25,1$$

N° 8.— Au même endroit, dans des conglomérats calcaires :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 47,2$$

N° 9.— Au même endroit, la terre végétale, sous chiendent, mesure :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 18,05$$

N° 10.— Aux aqueducs de Beaunant : conglomérat prélevé dans une carrière :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 44,00$$

N° 11.— Au même endroit, l'examen de la terre végétale donne :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 12,5$$

N° 12.— Prélèvement de terre effectué à droite du sentier qui s'éloigne des Aqueducs, en allant sur Francheville :

$$\text{pH} = 6,0 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = \text{traces}$$

N° 13.— Dans un champ de pommes de terre, le long de la route, on mesure :

$$\text{pH} = 6,7 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = \text{traces}$$

N° 14.— Dans un champ de luzerne, situé en bordure de la route, on mesure :

$$\text{pH} = 6,6 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = \text{traces}$$

N° 15.— Route de Francheville, on mesure dans une tranchée :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = \text{traces}$$

N° 16.— Dans un champ de trèfle, en bordure de la ligne du tramway, on mesure :

$$\text{pH} = 7,0 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,50$$

N° 17.— Dans un champ de maïs avoisinant, on mesure :

$$\text{pH} = 6,7 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,40$$

N° 18.— A Francheville même, on mesure, dans la terre de déblaiement d'une carrière, sous le Tussilage :

$$\text{pH} = 7,5 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 32,30$$

N° 19.— Dans une carrière de sable au Pont-d'Alaï, on mesure :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 13,55$$

N° 20.— Dans cette même carrière, le conglomerat calcaire donne :

$$\text{pH} = 7,5 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 14,17$$

N° 21.— Au-dessous du conglomerat calcaire, on enregistre :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 33,55$$

N° 22.— En quittant cette carrière, on trouve, dans un effondrement de moraine, du genêt en abondance. De la terre prélevée dans la rhizosphère mesure :

$$\text{pH} = 5,6 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,32$$

N° 23.— Non loin de là, une terre fraîchement labourée donne :

$$\text{pH} = 7,0 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,23$$

N° 24.— A Tassin, on mesure dans un champ d'avoine bordant la voie ferrée conduisant à Vaugneray :

$$\text{pH} = 6,8 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,10$$

N° 25.— Dans un champ de maïs contigu, on mesure :

$$\text{pH} = 6,9 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,52$$

N° 26.— Sous la vipérine en bas du talus de la voie ferrée :

$$\text{pH} = 7,1 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 2,87$$

N° 27.— Prélèvement effectué sous un buisson d'aubépine, le long de la route qui remonte de la voie ferrée de Vaugneray :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,20$$

- N° 28.— Un peu plus haut, on mesure dans de la terre d'apport sous *Achillea millefolium* :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 6,17$
- N° 29.— Chemin du Petit-Champagne, dans une tranchée, de la terre vierge rouge mesure :
 $\text{pH} = 7,2$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 1,22$
- N° 30.— Non loin de là, dans un petit jardin, un prélèvement effectué sous des haricots verts donne :
 $\text{pH} = 6,7$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,15$
- N° 31.— Un peu plus loin, toujours en remontant, on rencontre un champ de trèfle de belle venue; on mesure dans la rhizosphère d'un pied :
 $\text{pH} = 6,8$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,40$
- N° 32.— Dans une plantation de maïs, de la terre de couleur noire, donne :
 $\text{pH} = 6,6$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,90$
- N° 33.— Dans un champ, depuis longtemps en pâturage, on enregistre :
 $\text{pH} = 6,6$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 0,70$

Prélèvements effectués à la Croix-Rousse

Terrasse de 90 m. dominant la boucle de la Saône
(10 juillet 1926)

- N° 1.— Dans une tranchée à 15 c/m. de profondeur (terre rouge) :
 $\text{pH} = 7,0$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 2,2$
- N° 2.— Dans un terrain vague, dans la rhizosphère du chiendent :
 $\text{pH} = 7,1$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 1,67$
- N° 3.— Sous *artémisia*, vers le bord de la moraine mindélienne, en allant à la Saône :
 $\text{pH} = 7,3$; $\text{CO}_3\text{Ca} \% = 18,43$

N° 4.— En bordure de la terrasse qui surplombe la Saône, un prélèvement effectué dans de la terre noire, à 25 c/m. de profondeur, donne :

$$\text{pH} = 7,1 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 5,03$$

N° 5.— Au même endroit, dans une coupe à 0 m. 50 de profondeur, on mesure :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 9,81$$

N° 6.— Toujours en bordure de la terrasse, sous un buisson de lilas, à 60 c/m. de profondeur, on trouve :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,69$$

N° 7.— Sous le même lilas, à 0 m. 25 de profondeur :

$$\text{pH} = 6,9 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,69$$

N° 8.— Dans la terre noire prise dans la rhizosphère d'*Achillea millefolium* :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 8,50$$

N° 9.— Sous le même pied d'*Achillea Millefolium*, on trouve, à une plus grande profondeur (0 m. 25), de la terre blanche qui mesure :

$$\text{pH} = 7,1 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,64$$

N° 10.— Terrain de manœuvre près le Clos-Jouve ; un prélèvement effectué dans un espace libre, à 15 c/m. de profondeur, donne :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 13,26$$

N° 11.— Au même endroit, on mesure sous une touffe de trèfle blanc :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 18,50$$

N° 12.— Un peu plus loin, sous la vipérine, on a :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 15,2$$

Prélèvements effectués à Beynost (Ain)

(15 septembre 1926)

N° 1.— Au Château du Soleil, près du Rhône, dans une tranchée, un prélèvement de terre végétale, sous un pied de *Cirsium arvense*, donne :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 5,20$$

N° 2.— Au même endroit, le sable prélevé dans une tranchée, à 1 m. 50 de profondeur, mesure :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 36,10$$

N° 3.— Au même endroit, cailloutis à 3 mètres de profondeur :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 47,50$$

N° 4.— Prélèvement de terre dans la rhizosphère de la mercuriale, au même endroit :

$$\text{pH} = 7,4 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 22,30$$

N° 5.— Terrasse de 20 mètres. On mesure, dans la rhizosphère d'un pied de pommes de terre :

$$\text{pH} = 7,0 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,62$$

N° 6.— Dans une tranchée du vallon de St-Germain, un prélèvement de terre dans un cailloutis non concrétionné :

$$\text{pH} = 7,0 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,10$$

N° 7.— Terre de taupinière dans le « lehm » en haut de la « Montée neuve » :

$$\text{pH} = 6,8 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 0,36$$

N° 8.— Prélèvement de terre, à même le chemin :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 17,70$$

N° 9.— Sur le plateau, et à droite de la route, dans une terre constituée par du limon, on mesure, dans la rhizosphère d'un pied de trèfle rouge de printemps :

$$\text{pH} = 7,1 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = \text{traces}$$

N° 10.— Au même endroit, à une plus grande profondeur, on a :

$$\text{pH} = 7,0 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 2,73$$

N° 11.— Sous *Acacia* près *Margnola*, on mesure :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 3,50$$

N° 12.— Dans la roche du conglomérat bressan, en voie d'effritement, on mesure :

$$\text{pH} = 7,0 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 10,70$$

N° 13.— Un prélèvement effectué dans le conglomérat bressan lui-même donne :

$$\text{pH} = 6,9 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 3,30$$

N° 14.— On mesure dans la rhizosphère de *Calluna vulgaris*, végétant dans le conglomérat bressan :

$$\text{pH} = 6,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 4,13$$

N° 15.— Dans la terrasse de 15/20 mètres (Terrasse Wurmienne), chemin du milieu. Terre vierge, prise dans une tranchée contenant du cailloutis très fin entremêlé de sable plus ou moins concrétionné :

$$\text{pH} = 7,3 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 27,6$$

N° 16.— Terrasse de 15/20 mètres. Chemin du milieu, dans la terre végétale prélevée à la surface, on mesure :

$$\text{pH} = 6,9 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 1,63$$

Prélèvements effectués entre Villette d'Anthon et Hières (Isère)

N° 1.— Gravière entre Villette-d'Anthon et Chavanoz, près de la route dans une coupe franche, à 2 m. 50 du niveau, on mesure :

$$\text{pH} = 7,2 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 26,60$$

N° 2.— Au même endroit, de la terre végétale rouge au sommet de la coupe donne :

$$\text{pH} = 7,1 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 6,20$$

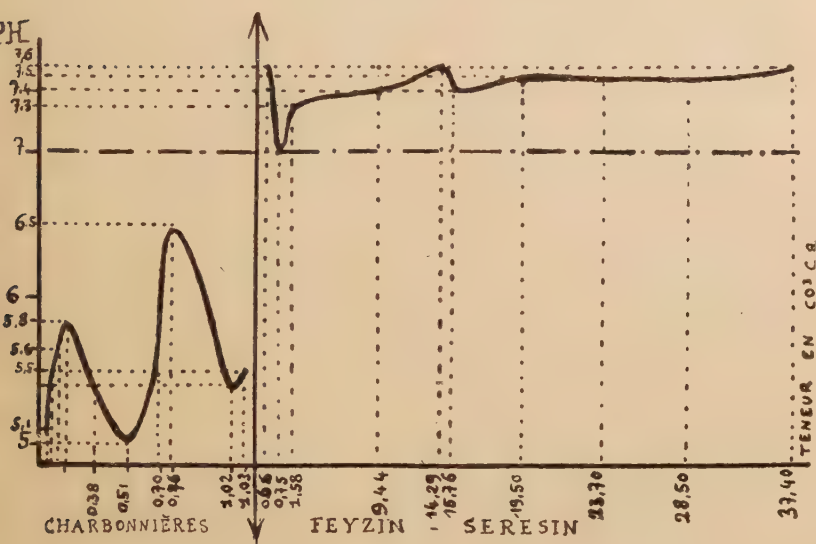
N° 3.— Hières ; brèche blanche, prélèvement dans la tranchée à 1 m. 50 du sol :

$$\text{pH} = 7,6 ; \text{CO}^3\text{Ca} \% = 90,60$$

Courbe générale du pH

A. — EN RÉGION SILICEUSE (*Charbonnières*)

B. — EN RÉGION CALCAIRE (*Feyzin-Sérézin*)



Ce graphique traduit l'allure générale du pH, en fonction du calcaire.

Dans les sols siliceux, dépourvus de carbonate de chaux, non tamponnés, par conséquent, le pH se maintient entre 5,0 et 6,0. Il descend, exceptionnellement, à pH 4,5 sous certaines plantes dont l'action acidifiante est nettement établie comme, par exemple, sous la bruyère.

Le mécanisme de l'acidification des terrains primitifs semble être en grande partie sous la dépendance de l'acide carbonique de l'air. Le gaz carboni-

que, à défaut de base pour le capter, désagrège et décompose les silicates, libère de la silice colloïdale dont l'acidité s'ajoute à celle des matières humiques.

Une faible proportion de calcaire, environ 3 gr. %, est généralement suffisante pour maintenir la réaction au voisinage de la neutralité.

Fait curieux, le carbonate de chaux peut élever le pH à 9,0. Or, quelle que soit la richesse du sol en calcaire, nous n'avons jamais vu le pH s'élever au-dessus de 7,6, sauf dans le cas d'échantillons de terre prélevés sous des scories basiques d'usine.

Il s'établit donc, dans les sols calcaires, grâce surtout à la présence d'acide carbonique, des silicates complexes et de l'humus, un état d'équilibre limite qui empêche la réaction de monter dans une région où la concentration des ions OH^- deviendrait toxique pour la plante.

La courbe du pH, en fonction du calcaire, démontre, en outre, qu'il n'y a pas de rapport défini entre la détermination de la concentration en ions H^+ du sol et sa teneur en carbonate de chaux.

Les indications données par la mesure du pH sont purement qualitatives. On peut les exprimer de la façon suivante :

- a) Terrains siliceux : pH 5,0 à pH 6,0 ;
- b) Terrains faiblement pourvus en calcaire, moins de 3 gr. % : pH 6,0 à pH 7,0.
- c) Terrains renfermant de 3 gr. à 40 gr. % de calcaire : pH 7,0 à pH 7,6.

Cependant, la détermination du pH jointe à la cal-

cimétrie constitue un moyen d'investigation très sûr et très rapide pour l'étude de la réaction du sol.

Application. — On pourra aisément, au laboratoire, traiter, dans des conditions appropriées, l'échantillon de sol à neutraliser par des quantités calculées de carbonate de chaux, de manière à enregistrer, par la calcimétrie, un excès de calcaire et, par la mesure du pH, la réaction ionique désirée.

Résumé général et conclusions

Ce que l'homme le plus éprouvé est capable de connaître et de saisir n'est qu'une opinion probable.

(Héraclite d'EPHÈSE.)

1° Nous avons, dans ce travail, montré l'importance de la réaction du sol et décrit les méthodes chimiques qualitatives et quantitatives utilisées pour la détermination de ce facteur. Les premières sont imprécises ; les deuxièmes sont d'un emploi long et délicat. Aucune ne tient compte de l'acidité actuelle.

2° Les méthodes ionimétriques ont été passées en revue. Après avoir montré l'importance de la réaction ionique, en biologie, nous avons précisé les avantages et les inconvénients de l'électrométrie et de la colorimétrie, souligné les causes d'erreurs et précisé l'avantage de la méthode des indicateurs dans l'étude du sol.

3° Nous avons donné une bibliographie critique des recherches faites, durant ces dernières années, sur les causes de l'acidification du sol, sur ses conséquences et sur les avantages, en pareil cas, du chau-

lage. Enfin, nous avons envisagé les relations des plantes avec le sol, sous le rapport de la réaction.

4° Nos expériences établissent :

Que l'amplitude de bonne germination du blé et du pois oscille entre pH 4,5 et 8,5.

Que les sécrétions radiculaires sont faiblement acides: pH 6,0.

Que la végétation se fait dans les mêmes limites que la germination, en ramenant la réaction vers le point neutre.

5° Les moisissures, telles que le *Penicillum glaucum*, le *Botrytis cinerea*, le *Sterigmatocystis nigra*, se développent sur milieu de Raulin entre pH 2,5 et 9,0. La réaction est ramenée vers pH 3,0, par absorption sélective des cations.

L'ion ammoniacal est plus rapidement absorbé en zone alcaline; c'est l'inverse pour l'ion phosphorique. L'assimilation de l'ion nitrique se fait bien, quelle que soit la réaction du milieu.

6° Notre étude du marais des Echets démontre que la tourbe des *monocotylédones* tels que *Carex*, *Juncus*, *Phragmites*, *Typha*, est à peine acide et que l'eau de ces marécages est plutôt neutre ou alcaline.

8° Les nombreuses déterminations de pH et de calcaire que nous avons effectuées dans la région lyonnaise nous ont permis d'établir que le pH du sol est évidemment sous la dépendance du carbonate de chaux, sans qu'il soit possible, d'après les chiffres no-

tés pour l'acidité ionique, de se rendre compte de la teneur en calcaire.

L'ensemble de nos mesures permet, cependant, de recueillir les indications générales suivantes :

a) Dans les terrains siliceux dépourvus de calcaire, le pH oscille entre les valeurs 5 et 6;

b) De faibles quantités de calcaire, de 0 gr. 50 à 3 gr. % de terre, suffisent, le plus souvent, pour maintenir la réaction au voisinage du point neutre dans les terrains argileux ;

c) Quelle que soit la richesse du sol en calcaire, voire même 40 %, le pH ne dépasse pas la valeur 7,6.

Il n'existe donc pas de corrélation absolue entre le pH et le calcaire, mais ces deux mesures se complètent, très heureusement, pour l'étude méthodique de la réaction du sol.

Travail du Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences et du Laboratoire de Chimie de l'Hôpital Militaire Desgenettes.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

BEAUVÉRIE.

CH. DÉPÉRET.

DOUIN.

Vu et approuvé :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

CH. DÉPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 7 Janvier 1927.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,

J. GHEUSI.

BIBLIOGRAPHIE

- ALLISSON. — Oxydation du soufre par les bactéries. *Botanical Abstracts*, 1924, p. 942.
- ALLORGE. — Variations du pH dans quelques tourbières à sphaignes du Centre et de l'Ouest de la France. *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 28 décembre 1925.
- ANDRÉ. — La chimie du sol. Baillière et Fils.
- ARLOING, CLUZET et KOFFMAN. — Variation de l'alcalinité du sang chez le cobaye tuberculeux. *C. R. Soc. Biol.*, T. XCI, 1924, p. 1411.
- ARRHÉNIUS. — Pouvoir tampon du sol, *Soil. Science*, septembre 1922.
- ARRHÉNIUS. — Croissance des plantes dans leurs relations avec la concentration en ions H^+ du sol. *The Journal of general physiology*, septembre 1922.
- ATKINS. — Engrais acidifiants. *Bull. mens. rens. agric.*, 1922.
- ATKINS. — Les bactéries du soufre dans les terrains riches en humus. *Expériment. Stat. Record*, 1923, p. 811.
- AUBEL. — Pouvoir antiseptique des acides et pH. *Comptes Rendus Acad. Sc.*, 1920, p. 970.
- BACH. — Contribution à la nutrition azotée de l'aspergillus repens. *Thèse Paris*, 1926.
- BALINT. — Constance de la concentration en ions H^+ de la cellule bactérienne. *Broch. Zeitschr.*, 1924, p. 92.
- J. BEAUVERIE. — Influence de la pression osmotique des milieux sur la forme et la structure des végétaux. *Comptes Rendus Ac. Sc.* 1901, p. 226.
- J. BEAUVERIE. — Recherche sur l'influence de la pression osmotique sur les bactéries. Cas du Vibrion Cholérique. *C. R. A. S.*, t. 163, p. 494, 30 octobre 1916.

- J. BEAUVÉRIE. — Nouvelles expériences sur l'influence qu'exerce la pression osmotique sur les bactéries. *C. R. A. S.*, t. 165, p. 769, 11 décembre 1916.
- BEAUVÉRIE ET MARTIN-ROSSET. — Contribution à l'étude de la concentration en ions H^+ sur la flore du marais des Echets. *Bull. Soc. Bot. de France*, 27 novembre 1925.
- BIGWOOD. — In Guillaumin, *Bull. Soc. Ch. Biolog.*, avril 1926.
- BILLMAN. — Emploi de l'électrode à quinquhydrone. *Annales de chimie*, 1920, p. 109.
- BLAIR ET PRINCE. — Variation du pH, en relation avec l'assimilation de l'azote nitrique. *Soil. Sc.*, 1922, p. 9.
- BLAIR ET PRINCE. — Effet de l'aluminium sur le développement des racines. *Experiment. St. Record*, 1924, p. 814.
- BLANK ET GEILMAN. — Action de l'azote de l'urotropine sur la production végétale. *Journ. Fur. Landw.*, 1922, p. 252.
- BËTTGER. — Moyen de hâter la germination. *B. S. Ch. Paris*, 1875, p. 282.
- BONNIER (G). — Observation sur la flore naturelle d'Europe. *Annales Sc. Nat.*, 6^e série, t. 10, 1881.
- BOULLANGER. — Action du soufre en fleur sur la végétation. *C. R. A. S.*, 1912 p. 369.
- BRIOUX. — *Annales de la Science Agronomique*, 1920.
- BRIOUX. — *Annales de la Science Agronomique*, 1923.
- BRIOUX. — Utilisation de l'urée comme engrais. *Revue Scientif.*, novembre 1924.
- BRUÈRE. — Echelle colorimétrique stable pour pH. *Journ. de Ph. et de Ch.*, avril et septembre 1926.
- BRYAN. — Bactéries des nodosités et pH. *Bot. Abs.*, 1924, p. 366.
- CANDOLLE (de). — *Traité de géographie botanique*.
- CANNON ET NEASE. — Flore intestinale et pH. *Journ. of. Inf. Disease*, mars 1923, p. 175.
- CAR. — Toxicité du fer et de l'aluminium dans le sol. *Bull. Mens. Rens. Agr.*, 1921, p. 16-13.
- CARLTON. — Mesure de l'acidité du sol par le papier de tournesol. *Bull. Rens. Agr.*, 1924, p. 644.
- CERIGHÉLLI. — Influence des conditions du milieu sur la germination des graines. *C. R. A. S.*, 16 novembre 1925.

- CHATIN. — Le châtaignier. *Bull. Soc. Bot.*, avril 1870, p. 194.
- CHODAT (F.). — La concentration en ions hydrogène du sol et son importance pour la constitution des formations végétales. *Thèse Genève*, 1924.
- CHOUCHACK. — Les bactéries du sol, indice de fertilité. *C. R. A. S.*, 1924, p. 2.001.
- CRISTENSEN ET HAROLD. — Faible action tampon du papier tournesol. *Bot. Abs.*, janvier 1924.
- CHRISTENSEN. — Azotobacter et pouvoir tampon du sol. *Exp. St. Rec.*, 1924, p. 724.
- CLAUDEL ET CROCHETELLE. — *Annales Sc. Agr.*, 1896, p. 131.
- COGGESHALL. — *Zeit. F. Physica. Khem.*, XVII, p. 62.
- COMBER. — Procédé de détermination de l'acidité du sol. *Bot. Abs.*, 1924, n° 6.272.
- CONNER. — Rôle du calcaire dans le sol. *Bot. Abs.*, octobre 1922, p. 269.
- CONTEJEAN. — De l'influence du terrain sur la végétation. *Annales Sc. Nat.*, 1875.
- COULON (de). — Etude sur le *Nardus stricta*. Lausanne 1923.
- COUPIN. — Sur l'excrétion acide des racines. *C. R. A. S.*, 1917, p. 564.
- COUTAGNE. — De l'influence du calcaire sur les vignes américaines calcifuges. *A. F. A. S.*, Marseille, 1890.
- COUTAGNE. — Observation sur la culture des lupins. A. Rey, Lyon, 1926.
- COUTAGNE. — Les plantes calcifuges. *Bull. Soc. Dendrologique de France*, février 1926.
- DAIKUHARA. — *The Bull. of Central Agric. Experiment. St. Japon*, n° 1, 1914.
- DAKIN ET DUNHAM. — *Handbook on Antiseptics*, New-York.
- DEMOLON. — *Annales de la Sc. Agronomique*, 1920.
- DEMOLON. — Assimilabilité comparée des engrais phosphatés. *Ann. Sc. Ag.*, 1923, p. 150.
- DEMOLON. — Oxydation du soufre par les bactéries. *C.R.A.S.*, 1912, p. 524, et 1913, p. 156.
- DEMOLON. — Recherches physico-chimiques sur la terre à briques. *Thèse Paris*, 1926.
- DEMOLON ET Mlle DUPONT. — pH de la tourbe. *C. R. A. S.*, 1924, p. 72.
- DELORE. — Recherches sur la réaction ionique du tissu pulmonaire. *Bull. Hist. Appliquée*, II, 273.

- DERNBY. — *Annales I. P.*, avril 1921.
- DERNBY. — *Bull. I. P.*, 1922, p. 341.
- DERNBY ET ALLANDER. — Production de la toxine tétanique et pH. *Bull. I. P.*, 1922.
- EFFRONT. — Les catalyseurs biochimiques. Peeters Bikk, 119, rue Liedekerke, Bruxelles, 1926.
- ERICKSON ET ALBERT. — Culture des gonocoques et pH. *Bull. I. P.*, 1922, p. 320.
- FELTON. — Microméthode de détermination du pH. *Journ. of Biolog. Chem.*, 1921, p. 299.
- FERNBACH. — Pouvoir antiseptique du houblon et réaction. *Rev. Sc.*, 23 août 1924.
- FERNBACH ET HUBERT. — Sels tampons. *C. R. A. S.*, 1900, p. 293.
- FLICHE ET GRANDEAU. — De l'influence de la composition chimique du sol sur la végétation du pin maritime. *Annales de Chimie et Physique*, 1873.
- FRED ET DAVENPORT. — Influence de la réaction sur l'assimilation de l'azote par les bactéries. *Journ. of Agr. Research*, 1918, p. 265.
- GAINNEY. — Réaction du sol et développement de l'azotobacter. *Journ. of Agr. Research*, 1918, p. 265.
- GERDOIZ. — Vitesse de la réaction d'échange dans le sol. *Zhur. Opit. Agronomy*, 1913, p. 181.
- GÈZE. — Notes d'Edaphisme chimique. *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 1908.
- GILLEPSIE. — Concentration en ions hydrogène dans le sol. *Journ. Wash. Acad.*, janvier 1916.
- GOLA. — Loi de la distribution édaphique des plantes. *Tipographia Enrico Voghera*, Rome, 1910.
- GREAVES. — Toxicité des sols pour les bactéries. *Bot. Abs.*, 1923, p. 130.
- GUILLAUMIN. — Préparation de l'eau distillée pour la détermination du pH. *Journ. P. Ch.*, 1922.
- GUILLAUMIN. — Le pH du liquide céphalo-rachidien. *J. Ph. Ch.*, 1922, p. 310.
- HAGGLUND ET AUGUSTSON. — Rôle de la concentration en ions hydrogène dans la fermentation. *Biochem. Zeit*, 1925.
- HASEMBAUMER. — Détermination de l'acidité du sol par l'emploi du chlorure de calcium et du rouge de méthyle. *Bull. Mens. Rens. Ag.*, 1921.

- HENDERSON ET PALMER. — Le pH de l'urine. *Journ. of Biol. Chem.*, 1913, p. 389.
- HUGOUNENQ ET LOISELEUR. — Rôle des électrolytes dans l'action des diastases. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, juillet 1926.
- HURWITZ ET TRANTER. — *Arch. Int. Méd.*, 1916, p. 828 : le pH du liquide céphalo-rachidien.
- IRWIN (Mlle). — *The Penetration of Dyes. Journ. of General Physiology*, 1923.
- ISAACS. — Dosage colorimétrique de la silice. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, février 1924.
- JOACHINOGLU. — Rôle du pH dans l'action des antiseptiques. *Bot. Abs.*, 1924, p. 75.
- JOHNSON ET HARTMAN. — Influence des caractères du sol sur la pourriture des racines de tabac. *Annales Sc. Agr. Fr. et Et.*, 1919, p. 343.
- KAPPEN. — Influence de la variation d'acidité sur les cultures. *Chimie et Industrie*, novembre 1925.
- KAPPEN. — Nouvelles recherches sur l'acidité produite par double échange dans les sols. *Landw. Vers. Sc.*, 1922, p. 230.
- KOHLRAUSCH ET HEYDWEILLER. — Eau distillée de conductivité. *Ann. Physik.*, 1919, p. 512.
- KLING ET LASSIEUR. — Recherches des traces d'acides minéraux dans le vinaigre. *C. R. A. S.*, 1922, p. 165.
- KOLTHOFF. — Echelle colorimétrique stable. L'emploi des indicateurs colorés. Gauthiers-Villars, 1926.
- LASSIEUR. — Sur l'électrotitrimétrie. *Conférence Bull. Soc. Chim.*, 1922, p. 827.
- LEMMERMAN. — Action de l'aluminium sur la végétation. *Chimie et Industrie*, décembre 1925.
- LEMMERMAN ET FRÉSENIUS. — Recherches de l'acidité du sol. *Journ. Fur. Landw.*, 1921, p. 97.
- LENGLEN. — Rôle et importance de la chaux pour la fertilisation des terres. *Chimie et Industrie*, décembre 1923.
- LINT. — Influence du soufre sur l'acidité du sol. *Journ. Indus. and, engen. Chem.*, 1924, p. 747.
- LIPMAN. — Action du bacille thiooxydans dans le sol. *Journ. Indus. and. engen. Chem.*, avril 1923.
- LUMIÈRE (A.). — Action nocive des feuilles mortes sur la germination. *C. R. A. S.*, t. CLXII, 1912, p. 232.

- MAC INTIRE. — Chaulage sous forme de chaux vive. *Bot. Abs.*, 1920, p. 248.
- MAGNIN (A.). — La végétation de la région lyonnaise. Georg, libraire-éditeur, 65, rue de la République, Lyon.
- MAGNIN (A.). — L'édaphisme chimique. Imprimerie Dodivers, Besançon.
- MAQUENNE ET DEMOUSSY. — Influence des matières minérales sur la germination. *Ann. Sc. Agr.*, 1921.
- MICHAELIS. — *Deut. Med. Wochensch.*, 1911, p. 969.
- MICHAELIS ET GYEMANT. — Les indicateurs dérivés du nitro-phénol. *Biochem. Zeit.*, 1920, p. 165.
- MICHEELS. — *Bull. de l'Académie Royale de Belgique*, 1913.
- MOLLIARD. — Action des acides sur la composition de *Sterigmatocystis nigra*, *C. R. A. S.*, 1919, p. 169.
- MOREL. — Influence de l'acide borique sur la germination. *C. R. A. S.*, t. CXIV, p. 131.
- MOULTON ET TROWBRIDGE. — Détermination de l'acidité du sol par l'emploi de l'eau de baryte. *Journ. of. indus. and. eng. chem.*, 1924.
- NORTHROP. — Effets de divers acides sur la digestion des protéines par la pepsine. *B. I. P.*, 1920, p. 179.
- OLSEN. — La concentration en ions H^+ , dans ses rapports avec la végétation. *Comptes rendus des Tx. de Carlsberg*, vol. 15, p. 166.
- PARKER ET BRYAN. — Recherche de l'acidité du sol par hydrolyse de l'acétate d'éthyle. *Bot. Abs.*, 1924, p. 366.
- PERROTL. — Recherche sur la mesure du pouvoir nitrifiant, en fonction du pH. *Bull. Rens. Agr.*, 1924, p. 888.
- POLICARD. — Essai de détermination de la concentration en ions H^+ du contenu du vacuome de quelques cellules animales en cultures. *Bull. Hist. Appl.*, III, 97, 1011.
- PRIDEAUX. — The effect of sea salt on the presence of carbon dioxide and alkalinity of natural waters. *Journ. Chem. Society*, 1923.
- PROMSY (Mlle). — Rôle des acides dans la germination. *Thèse Paris*, 1912.
- PROST ET FIEGER. — Effet tampon du sol. *Bull. Mens. Rens. Agr.*, 1924, p. 51.
- RABATÉ. — Recherche de l'acidité du sol par l'emploi de solution d'extrait de bois de campêche. *Comptes Rendus des Séances de l'Académie d'Agriculture*, 1919, n° 33.

- RABATÉ. — Destruction des mauvaises herbes par l'acide sulfurique. *Bull. Mens. Rens. Agr.*, septembre 1926.
- RAMANN. — Action physico-chimique du calcaire sur le sol. *Soil. Science*, XVIII, 1924.
- REGNIER. — Rôle du pH dans le pouvoir anesthésiant de la cocaïne. *Bulletin des Sciences Pharmacologiques*, XXXI, p. 513, 1924.
- ROBERT (Mlle). — *Thèse pour le doctorat*, Paris, 1915.
- ROBERTSON. — Essai de culture avec les phosphates minéraux. *Jour. of The Min. of Agric.*, 1922, p. 605.
- ROUX (Cl.). — Etudes historiques critiques et expérimentales sur les rapports des plantes avec le sol. Imprimerie Serre et Roumegous, Montpellier, 1900.
- ROUX (Cl.). — Le problème de l'Edaphisme. *Annales de la Sté Linéenne de Lyon*, t. LVIII, 1911.
- RUDOLFS. — Oxydation du soufre dans le sol. *Bot. Abs.* 1924, p. 463.
- RUSSEL (Edward). — *Soil Condition and Plant's growth*.
- A. SARTORY, R. SARTORY ET J. MEYER. — Etude de la concentration optima en ions H des milieux dans la culture de quelques champignons inférieurs. *A. F. A. S.*, Lyon, 1926.
- SALISBURY. — Répartition de la flore déterminée par la concentration en ions H⁺ du sol. *Bot. Abs.* 1925, n° 1.285.
- SHARP ET HOAGLAND. — Recherches de l'acidité du sol par interversion du sucre de canne. *Bot. Abs.*, 1920, n° 2925.
- SHEDD. — Effet antitoxique du calcium dans les sols. *Bot. Abst.*, 1921, p. 69.
- SIGMUND. — Action des agents chimiques sur la germination. *Annales de la Science agronomique*, 1898, p. 296.
- SÖRENSEN. — Comptes Rendus des travaux de Carlsberg, 1909.
- STÉPHENSON. — Pouvoir tampon des matières organiques du sol. *Bot. Abst.*, 1922, n° 3.176.
- STÉPHENSON. — Acidité du sol et silicates. *Bull. Mens. Rens. Agr.*, 1922, p. 1.144.
- STOKLASA. — Rôle de l'acide carbonique dégagé par les microorganismes dans l'amélioration des terres arables. *Comptes Rendus Acad. Agric.*, 1922, p. 594.

- STOKLASA. — Nouveau progrès dans la fertilisation de la terre arable. *Annales de la Science agronomique*, 1923, p. 203.
- STOKLASA. — Rôle de l'aluminium dans l'organisme. *Revue Internationale des renseignements agricoles*, septembre 1925.
- SWANSON. — L'aluminium dans le sol. *Bot. Abst.*, 1924, p. 949.
- THURMANN. — Essai de phytostatique appliquée à la chaîne du Jura. Berne, 1849.
- TRUOG. — Nouvelle méthode de détermination de l'acidité du sol. *Soil. Science*, août 1914.
- VEITCH. — Méthode de dosage de l'acidité des sols. *Journal of am. Chem. Soc.*, 1914, n° 6.
- VINCENT. — Action des carbonates alcalins et alcalino terreux sur l'acidité des sols. *C. R. A. S.*, 16 février 1925, p. 53.
- VINCENT. — Acidité des colloïdes du sol. *Annales de la Science agronomique*, 1924.
- WAHL. — Better bread by means of natural lactic acid. *Journal ind. eng. chem.*, 1915, p. 773.
- WAY (Thomas). — On the power of soils to absorb manure. *Journ. royal agr. Soc.*, 13, 123-143, 1852.
- WAKSMAN. — Effet stérilisant de la chaux. *Soil. Science*, 1922, p. 350.
- WAKSMAN. — The occurrence of *Azotobacter* in cranberry. *Soil. Science*, vol. 48, p. 653.
- WAKSMAN. — Oxydation du soufre par le *thiobacillus thiooxydans*. *Journ. of. Biol. Chemistry*, 1922, p. 35.
- WALPOLE. — Avantage du comparateur dans la détermination du pH. *Journ. Chem. Society* 1924, p. 2501.
- WINDISH. — Action de l'eau de chaux sur la germination. *Annales de la Science agronomique*, 1900, p. 522.
-

TABLE DES MATIERES

Introduction	7
<i>Première Partie</i>	11
Chapitre Premier.— Détermination de l'acidité du sol par voie chimique.....	13
<i>a)</i> Méthodes approximatives	13
<i>b)</i> Méthodes quantitatives.....	23
Chapitre II.— Ionimétrie (généralités)	32
Chapitre III.— Mesure du pH.....	54
<i>a)</i> Par la méthode potentiométrique	54
<i>b)</i> Par la méthode des indicateurs.....	58
<i>c)</i> Par les microméthodes.....	73
Chapitre IV.— Acidité du sol. Facteurs qui contri- buent à sa formation : Drainage. Engrais verts. Fertilisants. Emploi du soufre. Neutralisation de l'acidité par le chaulage. Relation des plantes avec le sol. Consé- quences pratiques.....	79
<i>Deuxième Partie.</i> (Partie expérimentale).....	135
Chapitre V — Influence de la réaction ionique sur la germination du blé et du pois ...	135

Chapitre VI.— Végétation du blé et du pois sur milieu artificiel, en fonction du pH	144
Chapitre VII. — Culture des moisissures sur milieu de RAULIN, en fonction du pH..	150
Chapitre VIII. — pH du sol. Application à la région lyonnaise	155
Chapitre IX.— pH du sol et calcimétrie. Appli- cation à la région lyonnaise	169
Résumé Général et Conclusions	190
Index bibliographique	193

